Stärkecinnamate und ihr Abbau

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Rudolf Jllig

aus Goslar

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1934

Tag der Promotion: 20. Juni 1935

Gedruckt

im Tageblatt-Haus Coburg

1935

148

Referenten: Prof. Dr. Bodenstein
Prof. Dr. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt am Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin in der Zeit vom März 1930 bis November 1931.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. R. O. Herzog, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch steten Rat und Förderung aufrichtig zu danken.

Weiter spreche ich Herrn Dr. G. v. Frank, Assistent am genannten Institut für mannigfachen Rat und Unterstützung meinen besten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0148

Inhalt.

Seite:

Einleitung 7

Theoretischer Teil.

Arbeitsaufgabe 10

Darstellung der primären Stärkecinnamate

Ausgangsmaterial und Veresterungsverfahren 11

Reaktionsbedingungen und Reaktionsverlauf 12

Eigenschaften der primären Stärkecinnamate

Löslichkeit 13

Zimtsäuregehalt 14

Phosphorsäuregehalt 15

Optische Drehung 15

Erweichungspunkte 15

Bromierung primärer Cinnamate 15

Dextrincinnamate

Abbau primärer Stärkecinnamate 16

Eigenschaften der Abbauprodukte 17

Abbau nativer Stärke 17

Veresterung eines Dextrins 19

Untersuchung der Dextrincinnamate 19

Fraktionierung 19

Zimtsäuregehalt 20

Löslichkeit 22

Phosphorsäuregehalt 22

Optische Drehung, Erweichungspunkte 23

Kristallisationsversuche 24

Bestimmung der Teilchengröße 24

Messung der Diffusionskoeffizienten 26

Messung des osmotischen Drucks 30

Untersuchung der Regenerate

Verseifung 32

Fällbarkeit, Reduktionsvermögen, Jodfarbe, optische Drehung . . 32

Versuchsteil.

Primäre Cinnamate

Ausgangsmaterialien 35

Darstellungsverfahren 36

Dibromhydrozimtsäureester 38

Seite:

Sekundäre Cinnamate

Abbau von Stärke 39

Abbau der Stärkecinnamate 40

Fraktionierung der sekundären Cinnamate 41

Untersuchung der primären und sekundären Cinnamate

Analysen

Zimtsäurebestimmung 44

Phosphorsäurebestimmung 46

Eigenschaften

Schmelzpunkte 48

Drehwerte 49

Kristallisationsversuche 49

Diffusionsversuche 50

Verseifung der Ester 54

Untersuchung der Regenerate 55

Zusammenfassung der Ergebnisse 56

Einleitung.

In der Chemie der Stärke sind es eine ganze Reihe von Fragen, die bisher noch nicht genügend geklärt werden konnten. Hierzu gehören: Die Ursachen der Verschiedenheit der einzelnen nativen Stärkearten einerseits, der Unterschiede zwischen den beiden Bestandteilen der Stärke, Amylose und Amylopektin, andererseits, weiter die Vorgänge beim Verkleistern der Stärke, die Einordnung der Phosphorsäure, schließlich der Aufbau des Saccharids selbst, also die α- oder β-Konfiguration der aneinander haftenden Hexosereste, und die Stellung in der diese Reste miteinander verbunden sind [1]). Schließlich ist auch noch die Molekulargröße der Stärke umstritten.

A. Meyer [2]) nahm an, daß zwei Bestandteile im Stärkekorn vorgebildet seien, α- und β-Amylose, die durch ihr Verhalten gegen Malzextrakt oder verdünnte Salzsäure getrennt werden können. Meist unterscheidet man, einem Vorschlag von L. Maquenne und E. Roux [3]) folgend, zwischen Amylose und Amylopektin. Die Amylose ist wasserslöslich, frei von Phosphorsäure, und ihre Jodfarbe ist rein blau. Das Amylopektin stellt die kleisterbildende Komponente der Stärke dar, es besteht aus einer Phosphorsäureverbindung der Erythroamylosen [4]) und liefert eine violette Jodfarbe. Daß gewisse konstitutive Unterschiede zwischen Amylo- und Erythrokörpern bestehen, scheint durch neuere Arbeiten von Samec [5]) gesichert. Ob allerdings diese beiden Bestandteile nebeneinander in der nativen Stärke präformiert sind, ist bislang ungewiß, denn fraglos treten beim Verkleistern gewisse Aenderungen im Aufbau des Polysaccharids ein, wie J. R. Katz [6]) aus der Verschiedenheit der Röntgenspektrogramme nachwies.

Weiterhin bestätigte Katz [6]) die Feststellung von v. Naray-Szabo [7]), daß verschiedenen Stärketypen ein verschiedenes Röntgendiagramm zukommt. Es bestehen jedoch zahlreiche Uebergänge, und die Ursache dieser Unterschiede ist noch ungeklärt. Im Gegensatz

---

[1]) K. H. Meyer, Hopff und Mark, B. **62**, 1103 [1929].

[2]) A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena [1895], Morphol. und physiol. Untersuchungen, Jena [1920].

[3]) L. Maquenne und E. Roux, Ann. de Chimie et de Physique, 8. serie 9, 179 [1906].

[4]) M. Samec und A. Meyer, Koll. Beih. **13**, 272 [1921].

[5]) M. Samec, Koll. Beih. **33**, 103 [1931]; Samec und Blinc, Koll. Beih. **30**, 163 [1930].

[6]) J. R. Katz, und Mitarb. Ztschr. f. physik. Ch. **150**, 37 [1930].

[7]) v. Naray-Szabo, A. **465**, 299 [1928].

zu nativer gibt wasserfreie Stärke kein Debye-Scherrer-Diagramm. Der Wassergehalt spielt demnach eine wichtige Rolle im Aufbau der Kristallite. Das ist auch zu schließen aus der Tatsache, daß native Stärke beim Austrocknen wesentliche Veränderungen im chemischen Verhalten erleidet[8]). Weitergehende Aufschlüsse als die vorerwähnten hat die Röntgenmethode bisher nicht liefern können.

Die Frage nach der Art der Phosphorsäurebindung steht noch offen. Neben einer Komplextheorie im Sinne Werners[9]) besteht die Annahme, die Phosphorsäure sei mit dem Saccharid verestert[10]). Diese letzte Anschauung hat durch neuere Arbeiten von Samec[11]) stark an Wahrscheinlichkeit gewonnen, da es ihm gelang, nach weitgehendem Abbau des Kohlehydrats aus phosphorylierter Stärke Phosphorsäureester eines Di- oder Trisaccharids zu gewinnen.

Die Anschauungen über die Molekulargröße der Stärke waren naturgemäß eng verknüpft mit der Auswertung der Erfahrungen, die man bei anderen hochmolekularen Naturstoffen, besonders den Polysacchariden, gewonnen hatte. Lange Zeit machte man keine bestimmte Aussagen über Bau und Größe des Stärkemoleküls, bis die umfangreichen Arbeiten H. Pringsheims und seiner Mitarbeiter[12]) den Anstoß gaben zu eingehenden Untersuchungen in dieser Richtung. Pringsheim untersuchte Abbauprodukte der Stärke, nämlich die zuerst von Schardinger[13]) durch Einwirkung des bacillus macerans dargestellten Polyamylosen. Auf Grund seiner Erfahrungen, die bestätigt zu sein schienen durch Arbeiten von Irvine über Methylierungsprodukte der Stärke[14]) und von Pictet über den Glycerin-Abbau von Stärke[15]), kam Pringsheim zu der Ansicht, daß das Stärkemolekül klein sei, und daß es aus einem Gemisch dimerer Di- und dimerer Triamylose, also aus 4—6 Glukoseresten bestehe[16]). Und zwar sollte im Elementarkörper der Amylose ein Disaccharid, im Elementarkörper des Amylopektins ein Trisaccharid enthalten sein[17]). Der kolloidchemische Charakter der Stärke sollte durch die bekannte Micellartheorie erklärt werden[18]).

In letzter Zeit mehrten sich die Zweifel[19]) an der Anwendbarkeit der Micellartheorie auf die hochmolekularen Naturstoffe. Um die

[8]) Samec, Biochem. Ztschr. **218**, 249 [1928].
[9]) Malfitano und Catoire, Koll. Ztschr. **46**, 3 [1928].
[10]) Karrer, Polymere Kohlenhydrate, Leipzig [1925], S. 14; Samec, Koll. Ztschr. **47**, 81 [1929]; Biochemie, **218**, 249 [1930].
[11]) Samec, Koll. Beih. **33**, 449 [1931].
[12]) Pringsheim, Polysaccharide, Berlin [1923].
[13]) Schardinger, Wiener Klin. Wochensch. 1904, 8.
[14]) Irvine, Adreß to the British Ass. in Hull, S. 17 [1922].
[15]) Pictet und Jahn, Helv. Chim. A. **7**, 932 [1924].
[16]) Pringsheim, l. c. S. 212.
[17]) Pringsheim, l. c. S. 210.
[18]) Pringsheim, l. c.; Karrer, l. c.
[19]) Eine Zusammenstellung bringt: Staudinger, Die hochmolek. organ. Verbindungen, Berlin [1932].

quantitative Bildung von Maltose aus dem von ihm gefundenen Trisaccharid-Anteil der Stärke zu erklären, nahm Pringsheim fernerhin an, daß in diesem die Glukosereste auch durch andere als Maltose-Bindungen verkettet seien[20]). Zur Klärung dieser Frage verfolgten K. H. Meyer, Hopff und Mark[21]) die Säurehydrolyse von Amylose und schlossen, daß in der Stärke die gleichen glukosidischen Bindungen vorhanden sind wie in der Maltose. Zu der gleichen Ansicht war Karrer[22]) gelangt, der native Stärke der Behandlung mit Acetylbromid unterwarf, wie schließlich auch Samec[23]), der die Messungen von Meyer und Mark an einer Reihe von Stärkesolen bestätigte. In letzter Zeit untersuchten noch Freudenberg und Mitarbeiter[24]) und Kuhn[25]), fußend auf früheren Messungen Freudenbergs über die Hydrolyse von Disacchariden und Zuckerderivaten[26]), die Kinetik des Zerfalls von Polysacchariden. Ihre Befunde halten diese Forscher nur mit dem Vorhandensein eines Kettenmoleküls für vereinbar. Auch die optische Drehung von Stärke und ihren Abbauprodukten, die nur noch wenige Glukose-Einheiten enthalten, zog Freudenberg[27]) zur Bestimmung der Teilchengröße heran, und schloß, daß die Stärke aus Glukose-Ketten von bedeutender Länge aufgebaut ist.

---

[20]) Pringsheim, B. **57**, 1589 [1924].
[21]) Meyer, Hopff und Mark, l. c.
[22]) Karrer, Helv. Chim. A. **4**, 263 [1921].
[23]) Samec, Koll. Beih. **33**, 103 [1931].
[24]) Freudenberg und Mitarb. B. **61**, 1735 [1928].
[25]) Kuhn, B. **63**, 1503 [1930].
[26]) Freudenberg und Mitarb. B. **61**, 1735 [1928].
[27]) Freudenberg und Mitarb. A. **481**, 183 [1932].

Stärkecinnamate und ihr Abbau.

Arbeitsaufgabe.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Versuch unternommen werden, durch Darstellung und Untersuchung einer Reihe von Abbauprodukten eines Stärkeesters und der daraus regenerierten Polysaccharide die Frage nach dem Aufbau und der Größe des Stärkemoleküls weiter zu klären. Ist nämlich die Stärke im Sinne der am Schluß des vorigen Abschnitts genannten Arbeiten als Kettenmolekül aufzufassen, so muß erwartet werden, daß zwischen der nativen Stärke und der Maltose eine Reihe von Uebergangsprodukten mit kontinuierlich abnehmendem Molekulargewicht vorhanden ist. Wie ebenfalls erwähnt, hatten im Gegensatz zu dieser Anschauung Pringsheim und Pictet ihre Abbauversuche durch Annahme sehr niedermolekularer, den einfachen Zuckern nahestehender Produkte interpretiert.

Die große Empfindlichkeit der nativen Stärke gegen hydrolytische und oxydative Einwirkungen ließ es vorteilhaft erscheinen, zur Gewinnung einer derartigen Reihe von Abbauprodukten von einer veresterten Stärke auszugehen. In einer früheren, mit ähnlichem Ziel auf dem Gebiet der Cellulose unternommenen Arbeit[28]) hatte sich die Brauchbarkeit der Zimtsäureester für derartige Versuche erwiesen. Dabei hatte sich ergeben, daß die Cinnamate eine große Beständigkeit gegen acidolytisch wirkende Agentien besitzen, sodaß es möglich ist, ihre Kohlenhydratester ganz allmählich abzubauen, und den Abbau in jedem gewünschten Moment zu unterbrechen. Ferner hatte sich in der genannten Arbeit gezeigt, daß die ausgeprägte Kristallisationstendenz der Zimtsäure und ihrer Derivate unter Umständen die Möglichkeit gibt, kristallisierte Kohlenhydrat-Ester herzustellen. Es wurde erwartet, daß diese Eigentümlichkeiten der Zimtsäure sich auch beim Abbau der Stärkecinnamate vorteilhaft auswirken würden. Zudem bestand die Hoffnung, durch leicht ausführbare Jod- oder Bromaddition ein weiteres Mittel zur analytischen Bestimmung in die Hand zu bekommen, das sich aber später nicht bewährt hat. Parallel mit den Abbauversuchen am Stärkecinnamat wurden die auf bereits bekannte Weise erhältlichen Stärkedextrine mit Zimtsäure verestert, und die so erhaltenen Cinnamate mit den oben genannten Produkten verglichen.

---

[28]) H. Mendrzyk, Diss. Berlin 1930.

Wohl bestand die Möglichkeit, daß das Auftreten von Isomeren konstitutionell zu Komplikationen führte, doch erschienen derartige Bedenken wegen der hauptsächlich hier in Frage stehenden Eigenschaften nicht so wesentlich. Hierauf wird später noch einzugehen sein.

Darstellung der Stärkecinnamate.

Ausgangsmaterial und Veresterungsverfahren: Bei der Labilität der Stärke [29]) kamen für die Veresterung nur Methoden in Betracht, die unter möglichst milden Bedingungen arbeiten. Als brauchbar erwies sich hierfür die Einwirkung von Zimtsäurechlorid-Pyridin in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Nitrobenzol [30]), also dasselbe Verfahren, das sich bereits bei der Veresterung der Cellulose bewährt hatte.

Vorbehandlung des Kohlenhydrats: Als Ausgangsmaterial für die Veresterung dienten:

1. die Amylose, die nach dem von Ling und Nanji [31]) angegebenen Verfahren gewonnen wurde. Bringt man einen Stärkekleister zum Gefrieren, so bildet nach dem Wiederauftauen das Amylopektin eine watteartige, zusammenhängende Masse, aus der die Amylose mit Wasser von 50° extrahiert werden kann. Aus den so erhaltenen, im Vakuum eingeengten Lösungen kann die Amylose durch Fällung mit Alkohol gewonnen werden;

2. wurde als Ausgangsmaterial Stärke verwendet. Da jedoch getrocknete native Stärke, auch wenn sie vorher gemahlen war, sich zur Veresterung nicht geeignet erwies [32]), wurde sie wie zur Amylosegewinnung vorbehandelt, also ausgefroren, wieder verkleistert und dann durch Zusatz von Alkohol gefällt. Das geschah auch in der Absicht festzustellen, ob der hieraus erhaltene Ester zu trennen wäre in ein Amylose- und ein Amylopektincinnamat.

Das Veresterungsverfahren bedingt, daß das Kohlehydrat in sorgfältig getrocknetem Zustand der Einwirkung des Reaktionsgemisches unterworfen wird. Daher wurde es mit absolutem Alkohol und Aether getrocknet und ätherfeucht zur Anwendung gebracht. Eine Vorquellung in Pyridin erwies sich als günstig für den Reaktionsverlauf [33]).

---

[29]) Samec, Kolloidchemie der Stärke, Dresden 1927, S. 435.

[30]) Gault, C. r. **177**, 592 [1923]; C. r. **179**, 333 [1925].

[31]) Ling und Nanji, Soc. **123**, 2673 [1923]; Pringsheim und Wolfsohn B. **57**, 887 [1924]; Steingröver, B. **62**, 1352 [1929].

[32]) Friese und Smith, B. **61**, 1975 [1928].

[33]) Beim Trocknen der Stärke im Vakuum über Phosphorpentoxyd tritt, wie häufig geschildert, Verhornung ein.

Reaktionsbedingungen und Reaktionsverlauf: Um die günstigsten Reaktionsbedingungen festzulegen, wurden die Zusammensetzung des Veresterungsgemisches, wie auch Dauer und Temperatur der Reaktion variiert (s. Tabelle).

Es zeigte sich, daß zur Gewinnung eines löslichen Amyloseesters, der im Zimtsäuregehalt nahezu einem Triester entsprach, eine Reaktionstemperatur von 45° genügte.

Reaktionsbedingungen und Veresterungsgrad.

Nr.	Auf 1 Mol Kohleh. Pyrid. Mol	Chlorid	Reakt. temp.	dauer	Ausbeute %	Verester.-grad (eingetretene Mole Säure je C_6-Einheit)
Amylosecinnamate:						
A 1	15	10	85°	145 Min.	330	2,79
A 2	6	6	65°	160 „	318	2,68
A 3	10	6	55°	180 „	320	2,64
A 4	6	6	45°	300 „	324	2,66
A 5	6	10	55°	240 „	336	2,80
Stärkecinnamate:						
N 2	8	10	120°	10 Std.	326	2,73
N 3	8	8	120°	22 Std.	329	2,80
N 4	6	8	42°	20 Tage	322	2,75
N 5	16	8	42°	20 Tage	318	2,77
N 6	10	8	120°	16 Std.	331	2,80

Das Reaktionsmittel wurde im mindestens doppelten Ueberschuß, also je 6 Mol Säurechlorid und Pyridin auf ein Aequivalent Kohlehydrat, angewendet. Die Dauer der Einwirkung wurde so bemessen, daß, nachdem das gebildete Amylosecinnamat im Reaktionsmedium in Lösung gegangen war, noch 15—30 Min. weiter erhitzt wurde, dann wurde durch Eingießen in Methanol gefällt.

Die Veresterung der vorbehandelten Stärke bei 42° führte zu einem im Reaktionsgemisch nur stark gequollenen Produkt, das wohl fast den Zimtsäurewert für einen Triester erreichte, für das jedoch kein Lösungsmittel zu finden war. Stärkecinnamate, die in gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich waren, wurden nur erhalten bei einer Temperatursteigerung auf mindestens 115° Badtemperatur.

Allgemein war bei der Veresterung zu beobachten, daß eine Steigerung der Temperatur, wie auch ein Pyridinüberschuß sich so auswirkten, daß eine tiefere Braunfärbung des Reaktionsgemisches und des erhaltenen Esters eintrat. Diese Färbung dürfte auf Verharzungsprodukte der Zimtsäure zurückzuführen sein. Der Versuch, durch Ausschluß von Sauerstoff das Auftreten der Färbung zu verhindern, zeigte keinen Erfolg.

Die Veresterungsgeschwindigkeit ist im sauren Medium, also bei einem Ueberschuß von Zimtsäurechlorid, größer. Wesentliche Unterschiede der bis zur Löslichkeit behandelten Cinnamate im Veresterungsgrad oder sonstigen Eigenschaften waren jedoch nicht zu finden.

Das Veresterungsprodukt wurde durch Fällen mit der mehrfachen Menge Methanol abgeschieden und durch Umfällen und Extrahieren gereinigt. Die Ausbeuten nähern sich den theoretisch möglichen. Dementsprechend zeigt auch der Veresterungsgrad durchweg fast den Wert für einen Triester, der jedoch auch bei der Verlängerung der Reaktionszeit auf das Doppelte nie ganz zu erreichen war.

Eigenschaften der primären Cinnamate.

Löslichkeit: Die trockenen, fast weißen bis schwach braunen Ester lassen sich leicht pulvern, sie erweisen sich hierbei als elektrisch leicht erregbar. Ihre Lösungen sind mehr oder minder braun gefärbt und durch mehrfaches Umfällen und Behandeln mit Tierkohle nicht zu entfärben. Sie zeigen deutlichen Tyndall und lassen sich durch weiche Papierfilter gut, durch gehärtete nur schwierig filtrieren.

Die Ester, und zwar übereinstimmend die der Amylose und die löslichen aus Stärke, sind kalt leicht löslich in Nitrobenzol, Chloroform und anderen chlorierten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff; in der Hitze lösen sie sich nach vorherigem Quellen in Benzol, Toluol, Pyridin, Anilin. Quellungsmittel in der Kälte sind Benzol, Pyridin, Anilin und Toluol.

5 %ige Lösungen sind mäßig viskos. Beim Abkühlen von 20 %igen Lösungen der Ester in Pyridin oder Anilin unter 27 ° bilden sich klare, durchscheinende Gallerten, die Thixotropie und nach längerem Stehen Synärese zeigen. Die beim Abkühlen von gleich konzentrierten Benzollösungen entstehenden Gele sind trübe; wenn man sie schüttelt, flockt der Ester aus, sie zeigen also die Erscheinungen der mechanischen Koagulation. Benzollösungen von weniger als 1,4 % Gehalt, wie auch die in Toluol höherer Konzentration, scheiden beim Abkühlen fast die Gesamtmenge des Gelösten in Form eines flockigen Niederschlages ab. Durch Eindunsten von Lösungen gewonnene Filme waren sehr spröde.

Die bei 42 ° aus Stärke erhaltenen Ester quellen auch beim Erwärmen nur in dem angegebenen Lösungsmittel. Sie unterscheiden sich in Phosphorsäuregehalt und Veresterungsgrad nicht wesentlich von den löslichen Stärketricinnamaten, demnach ist zu schließen, daß die größere Löslichkeit dieser auf einen eingetretenen Abbau zurück zu führen ist. Diese Annahme wird aus den Unterschieden im Reduktionsvermögen und in der optischen Drehung, wie auch der Löslichkeit der aus beiden Produkten regenerierten Saccharide später

weiter belegt. Bemerkenswert ist ferner, daß es nicht gelang, mit Chloroform die geringste Menge eines löslichen Anteils zu extrahieren, obwohl durch die Behandlung des Ausgangsmaterials ein Gemisch von Amylopektin und davon trennbarer Amylose vorliegen sollte, und die letzte für sich bei der angewendeten Reaktionszeit und Temperatur einen löslichen Triester bildet. Als Erklärung hierfür könnte man auf das ähnliche Verhalten vieler Kolloide hinweisen. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß während der Reaktion eine Veresterung der noch freien Hydroxylgruppen mit den in nativer Stärke vorhandenen mehrbasischen Säuren, und so eine Querverbindung von Ketten, eine sog. „Vernähung" der Kohlehydratmaleküle stattgefunden hat. Eine interessante Beleuchtung findet dieses Verfahren noch durch die Versuche von Heß und Smith[34]) und Friese und Smith[35]), sowie die von Brigl und Schinle[36]), welche, obwohl sie unter den gleichen Darstellungsbedingungen arbeiteten, zu verschiedenen Ergebnissen gelangten. Die einen erhielten aus nativer Stärke ein lösliches Stärkeacetat, die anderen ein nur quellbares.

Unlöslich sind die primären Cinnamate in Alkoholen, Aether, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Estern, die mithin als Fällungsmittel benutzt werden können.

Auffallend ist die große Beständigkeit der Zimtsäureester gegen verseifende Agentien. Es ist zweifelhaft, ob man diese zurückführen kann auf die Anwesenheit des großen aromatischen Kohlenwasserstoffrestes[37]), oder ob es sich hier um eine spezifische Eigenschaft von solchen Estern der Polysaccharide handelt, deren Säurerest eine Doppelbindung enthält[38]).

Bestimmung der Zimtsäure: Diese Beständigkeit gegen Alkalien erschwerte die Durchführung der Analysen. Es wurde entsprechend dem Verfahren von Woodbridge-Klein[39]) unter Verwendung von ½normaler alkoholischer Natronlauge gearbeitet, die rd. 12% Wasser enthielt, um das gebildete, in Alkohol unlösliche Natriumcinnamat zu lösen. Bei den primären Estern war es nötig, zur Verseifung die Temperatur auf 40° zu steigern. Die acidimetrisch, nach Zusetzen gestellter Säure durch Rücktitrieren mit ½normaler Natronlauge erhaltenen Zimtsäurewerte waren unbrauchbar, sie lagen meist über dem für Triester berechneten. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß im alkalischen Medium das regenerierte Kohlehydrat äußerst empfindlich gegen Sauerstoff ist, die so gebildeten sauren

[34]) Heß und Smith, B. **62**, 1619 [1929].
[35]) Friese und Smith, B. **61**, 1975 [1928].
[36]) Brigl und Schinle, B. **62**, 98 [1929].
[37]) G. v. Frank und H. Mendrzyk, B. **63**, 875 [1930].
[38]) Gault und Urban, C. r. **179**, 333 [1924].
[39]) Woodbridge, J. Am. Chem. Soc. **31**, 1067 [1909]; Klein, Dissertation, Göttingen [1912].

Abbauprodukte täuschen einen zu hohen Zimtsäuregehalt vor. Ebensowenig konnten reproduzierbare Stärkewerte erhalten werden durch Hydrolyse mit Salzsäure und Bestimmung der gebildeten Glukose durch Messung der optischen Drehung oder des Reduktionsvermögens. Es galt daher, sich auf eine möglichst genaue Bestimmung der Zimtsäure gravimetrisch durch Ausschütteln mit Aether und durch Messung des Bromverbrauchs nach Winkler[40]) zu beschränken. Wie schon erwähnt, kommen die Zimtsäurewerte sämtlicher dargestellten Cinnamate dem theoretischen Wert für einen Triester nahe. Unterschiede, die durch Reaktionsmedium, Temperatur oder Dauer hervorgerufen sein könnten, waren nicht festzustellen, trotzdem diese ziemlich stark variiert wurden.

Der Phosphorsäuregehalt wurde nach der Veraschung der organischen Substanz bestimmt durch Fällung mit Ammonmolybdat. Es zeigte sich, daß bei den unlöslichen Stärkecinnamaten der Phosphorsäuregehalt im Kohlenhydratanteil um 10—15 %, bei den löslichen um etwa 25 % des ursprünglich vorhandenen gesunken war. Immerhin ist bei diesen Bestimmungen zu beachten, daß die Fehlergrenze wegen des nur geringen Phosphorsäuregehaltes recht groß sein dürfte.

Die optische Drehung der Stärkecinnamate: Die primären Cinnamate sind optisch links drehend. Zwischen den einzelnen Produkten bestehen ziemlich starke Drehungsdifferenzen, die durch den verschiedenen Veresterungsgrad verursacht sein werden. Gleichmäßig für Amylose- und Stärkecinnamate beträgt die optische Rotation etwa — 170 °. Mutarotation konnte nicht beobachtet werden.

Erweichungspunkte: Bekanntlich ist es kaum möglich, für hochmolekulare Substanzen einen genauen Schmelzpunkt anzugeben. Auch die dargestellten Cinnamate bilden nach einer längeren Sinterungsperiode schließlich klare Tröpfchen, die sich bei weiterer Steigerung der Temperatur zersetzen. Die Sinterung beginnt bei den Amyloseestern bei etwa 170 °, bei den unlöslichen Stärkeestern bei 184 ° und bei den löslichen bei 168 °. Bei etwa 250 ° tritt bei allen Produkten unter Braunfärbung Zersetzung ein.

Bromierung primärer Cinnamate.

Da die Möglichkeit bestand, daß einige bemerkenswerte Eigenschaften der dargestellten primären Cinnamate, wie ihre schwierige Verseifbarkeit und die Gallertbildung in bestimmten Lösungsmitteln durch die in der Zimtsäure vorhandene Doppelbindung bedingt seien, wurde das Bromadditionsprodukt dieser Ester dargestellt. Dies geschah durch Behandeln einer Chloroformlösung des Stärkecinnamats

[40]) Grün, Analyse der Fette und Wachse I, S. 181, Berlin [1926].

mit einer 1-normalen Lösung von Brom in Chloroform. Die erhaltenen Produkte ergaben bei der Analyse einen Bromgehalt, der 94 bis 97 % des berechneten ausmachte. Bei der Bromaddition scheint ein gewisser Abbau nebenher zu gehen. Denn ein bei 15stündiger Behandlung mit der Bromlösung gewonnener Dibromhydrozimtsäure-Ester ergab beim Abkühlen nur noch Gallertbildung in Pyridinlösungen von mehr als 3 % Gehalt, während bei 36stündiger Einwirkung der Bromlösung ein Produkt entstand, dem die Fähigkeit hierzu völlig verloren gegangen war. Während die Dibromester sonst keine wesentlichen Veränderungen in der Löslichkeit gegenüber den primären Cinnamaten zeigen, war das letztgenannte Bromadditionsprodukt löslich in kaltem Aceton.

Es entsteht demnach hieraus, wie auch aus im zweiten Teil der Arbeit gebrachten Ergebnissen der Eindruck, daß das Verhalten der Lösungen von Stärkecinnamaten in Pyridin und Anilin im wesentlichen eine Funktion der Teilchengröße des Polysaccharids ist. Die schwierige Verseifbarkeit hingegen müßte auf dem Vorhandensein der Doppelbindung im Säurerest beruhen, nicht auf der Anwesenheit der großen aromatischen Kohlenwasserstoffgruppe. Denn der bei der kürzeren Einwirkung des Broms erhaltene gesättigte Ester ließ sich bei Zimmertemperatur glatt verseifen, wie auch H. Mendrzyk ein Cellulosephenacetat schildert, das im Gegensatz zum entsprechenden Cinnamat leicht verseifbar ist.

Darstellung der Dextrincinnamate.

Der Abbau der primären Stärkecinnamate: Aus den eingangs erwähnten Gründen sollte die Gewinnung von Abbauprodukten der dargestellten primären Cinnamate versucht werden.

Um ein möglichst homogenes Produkt zu erhalten, war es wünschenswert, den Abbau in einem Medium vorzunehmen, das gleichzeitig die Funktion eines Lösungsmittels für das primäre Cinnamat übernahm. Wie bei den Cellulosecinnamaten[41]) waren die Chloressigsäuren hierfür geeignet, hingegen erwies sich die abbauende Wirkung des Phenols als zu gering. Von der I. G. Farbenindustrie[42]) werden die Chloressigsäuren verwendet, um solche Ester der Cellulose oder Stärke, die in unlöslicher Form anfallen, in eine lösliche zu überführen. Die Wirkung der Chloressigsäuren erweist sich einmal als eine abbauende, weiterhin als verseifende, und zwar steigt die Verseifungsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Acidität und dem Wassergehalt, sie ist also am größten bei Verwendung von Trichloressigsäure. Das Löslichwerden der Ester kann erstens beruhen auf der Aenderung der Löslichkeitseigenschaften des erhaltenen partiell verseiften Pro-

[41]) v. Frank und Mendrzyk, l. c.
[42]) Engl. Patente 292 929 und 284 298.

dukts, das also einen geringeren Veresterungsgrad aufweist, oder kann bewirkt sein durch die Verkleinerung der Teilchengröße des Kohlehydratanteils. Da im vorliegenden Fall weniger eine Abspaltung von Säureresten, als vielmehr eine Teilchenverkleinerung erstrebt werden sollte, wurden die hygroskopischen, stets etwas Wasser enthaltenden Chloressigsäuren ohne weiteren Wasserzusatz verwendet, um die Verseifung möglichst gering zu halten.

Einer näheren Untersuchung wert schien besonders jener Abbaugrad, bei dem die oben geschilderten Fähigkeiten zur Gallertbildung in verschiedenen Lösungsmitteln gerade verschwinden. Es ist anzunehmen, daß diese Gallertbildung beruht auf einer besonderen Anordnung der einzelnen Teilchen und bedingt ist durch die Wirkung gewisser Kräfte entweder zwischen den Teilchen selbst unter Einbeziehung des Lösungsmittels oder durch besondere Gestaltung ihrer Oberfläche. Es bestand demnach die Hoffnung, so eine Aufklärung über dieses Verhalten zu erlangen. Der Abbau wurde daher bis zu einer solchen Stufe getrieben, daß der erhaltene sekundäre Ester gerade in kaltem Pyridin löslich war. Er wurde vorgenommen unter Verwendung einer mindestens zwanzigfachen Menge des Verseifungsmittels. Hierbei war Phenol, auch beim Erhitzen auf 150° völlig unwirksam. Der Abbau mit Monochloressigsäure vollzog sich bei einer Badtemperatur von 95—98° in 37 Stunden. Bemerkenswert erscheint, daß eine merkliche Wirkung der Säuren sich erst oberhalb bestimmter Temperaturen einstellt. So war beim Erhitzen eines Esters mit Trichloressigsäure auf 76° nach 26 Stunden noch keine Aenderung der Löslichkeit und des Vermögens der Gallertbildung im Pyridin eingetreten, während dieser Zustand bei einer Steigerung der Temperatur auf 90° in 2½ Stunden glatt zu erreichen war.

Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch durch Eingießen in Wasser gefällt, und das Abbauprodukt durch Extrahieren mit Methanol und Umfällen gereinigt. Bei der Reinigung gehen nur geringe Mengen des Abbauprodukts verloren, sodaß die Ausbeuten bei rd. 90% liegen.

Eigenschaften: Die erhaltenen sekundären Produkte sind gelb gefärbt, im allgemeinen etwas heller als die zugehörigen primären. Sie sind kalt löslich außer in den für primäre Ester erwähnten Lösungsmitteln in Benzol, Toluol, Pyridin, Chlorbenzol, Benzylalkohol, Dioxan; in der Wärme löslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Butylalkohol, Amylalkohol, Essigsäure, Methylacetat, Amylacetat; beim Abkühlen fällt aus diesen ein größerer oder geringerer Anteil des Gelösten meist flockig, bisweilen als Oel wieder aus. Als Fällungsmittel sind geeignet: Methanol, Aethanol, Aethyläther und Petroläther. Durch Eindunsten von Lösungen erhaltene Filme waren sehr spröde.

Abbau nativer Stärke: Um Vergleichsmöglichkeiten zu gewinnen, wurde das Cinnamat eines Abbauproduktes aus Kartoffelstärke, also

eines Dextrins hergestellt. Es war dabei zu versuchen, eine solche Abbaustufe festzuhalten, die in Jodfarbe und Drehung denen der Verseifungsprodukte aus den sekundären Estern entsprach.

Der Versuch, wasserfreie Stärke in der Form, wie sie zur Gewinnung der primären Ester diente, mit Hilfe der Chloressigsäuren abzubauen, führte zu keinem brauchbaren Ergebnis. Offenbar bilden sich sehr leicht Ester stark abgebauter Dextrine mit den verwendeten Chloressigsäuren[43]), die bei Zimmertemperatur durch Alkalikarbonatlösung, bei den Trichloressigsäureestern sogar schon durch Wasser in kürzester Zeit verseift werden. Die regenerierten Saccharide waren wegen ihrer weitgehenden Uneinheitlichkeit zur Gewinnung eines brauchbaren Dextrincinnamates ungeeignet. Damit übereinstimmend schildert K l d i a s c h w i l i[44]), daß der Stärkeester der Trichloressigsäure, der durch direkte Einwirkung der Säure auf das Polysaccharid erhalten wurde, durch Wasser leicht verändert wird, und die regenerierte Stärkesubstanz eine gemischte, unbestimmte Jodfarbe liefert.

Für die Gewinnung löslicher, also abgebauter Stärke wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, und zwar wurde eine der zahlreichen bekannten Methoden gewählt. Unter diesen schien die Verwendung von Glycerin bei ca. 200° bestimmte Vorteile zu bieten. Diese liegen darin, daß 1. der Abbau im neutralen Medium erfolgt, 2. die Phosphorsäure fast völlig aus dem Stärkekomplex abgespalten wird, 3. vor allem die günstig liegende Reaktionsgeschwindigkeit gestattet, den Abbau in jeder gewünschten Phase zu unterbrechen. Die Behandlung von Stärke mit Glycerin bei 190° ist zuerst von Z u l k o w s k i[45]) zur Gewinnung eines in kaltem Wasser löslichen Produkts durchgeführt worden. Später haben dann P i c t e t und Mitarbeiter[46]) dies Verfahren zur Darstellung einer Reihe von Depolymerisationsprodukten aus Stärke benutzt.

In Anlehnung an die Arbeiten der letztgenannten Forscher wurde Kartoffelstärke in der dreifachen Menge wasserfreien Glycerins erhitzt, hierbei wurde, um zu einem Produkt erwünschten Abbaugrads zu gelangen, nur 3,75 Stunden auf einer Temperatur von maximal 200° gehalten. Das durch Zusatz von Alkohol und durch mehrfaches Umfällen und Abtrennen wenig veränderter Anteile isolierte Dextrin stellt ein rein weißes, hygroskopisches Pulver dar. Mit Wasser gibt es schwach gelb gefärbte Lösungen, es ist leicht quellbar in Pyridin, ist frei von Phosphorsäure, die Jodfarbe ist violett, es besitzt kein meßbares Reduktionsvermögen, der optische Drehwert beträgt

$$[\alpha]_D^{20^0} = + 182{,}9^\circ.$$

---

[43]) Rudy, Dissertation, München [1929].
[44]) Kldiaschwili, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **36**, 905 [1904].
[45]) Zulkowski, B. **23**, 1395 [1880].
[46]) Pictet und Salzmann, Helv. Chim. A. **10**, 276 [1927]; Pictet und Vogel, Helv. Chim. A. **12**, 700 [1929].

Bei der Durchführung der Depolymerisation ist darauf zu achten, daß die verwendete Stärke wie auch das Glycerin neutral reagieren. Andernfalls ist ein bestimmter Abbaugrad nur schwer einzuhalten wegen der gleichzeitig einsetzenden, bei der hohen Temperatur mit großer Geschwindigkeit verlaufenden Hydrolyse.

Das erhaltene Dextrin war in Bezug auf optische Drehung und Jodfarbe einigermaßen einheitlich. Eine Probe wurde durch Zusatz von Alkohol zu einer wässrigen Lösung partiell gefällt. Der so gewonnene Anteil besitzt eine optische Rotation von + 185,9 °, der in Lösung verbliebene dreht um 183,0 °; Differenzen in der Jodfarbe beider waren nicht zu erkennen.

Die Veresterung des so erhaltenen Produkts wurde entsprechend der oben für Amylose und Stärke geschilderten vollzogen. Unter Anwendung von je 8 Mol Cinnamoylchlorid und Pyridin wurde bei einer Badtemperatur von 60 ° nach 3 Stunden ein im Reaktionsgemisch löslicher Ester erhalten, dessen Aufarbeitung genau wie bei den sekundären erfolgte. Im trockenen Zustand ein leicht gelbliches Pulver, gibt er Lösungen von zitronengelber Farbe. Seine Löslichkeit deckt sich mit jener der mit Trichloressigsäure abgebauten Cinnamate. Die Zimtsäurebestimmung ergab einen Cinnamoylgehalt, der sich zwischen den Werten für einen Tri- und einen Diester bewegte.

Untersuchung der Dextrincinnamate.

In Verfolg der in der Einleitung gestellten Aufgaben wurden die Eigenschaften der dargestellten Cinnamate verschiedenen Abbaugrads untereinander, wie auch mit dem Cellulosecinnamat verglichen. Ebenso galt es, Parallelen zu ziehen zwischen den durch Verseifung regenerierten Sacchariden und den in der Literatur geschilderten löslichen Stärken und Dextrinen. Bei den primären Estern und ihren Abbauprodukten, wie auch den Dextrinestern erstreckte sich die Untersuchung hauptsächlich auf den Veresterungsgrad, den Phosphorsäuregehalt, die spezifische Drehung und einen Vergleich der Teilchengröße durch Messung des osmotischen Drucks und des Diffusionskoeffizienten. Bei den Regeneraten wurde die optische Drehung, das Reduktionsvermögen und ihre Jodfarbe bestimmt.

Vorversuche wiesen auf einen hohen Grad von Heterodispersität bei den Dextrincinnamaten, daher erschien eine Fraktionierung nötig, die einheitlichere Anteile ergeben sollte. Bei Gemischen von Estern der Polysaccharide und ihrer Abbauprodukte erfolgt diese Trennung zweckmäßig auf Grund der Löslichkeitseigenschaften der einzelnen Anteile, deren Löslichkeit beeinflußt wird durch ihre Teilchengröße und ihren Veresterungsgrad. Da im vorliegendenFalle beim Abbau neben der Teilchenverkleinerung eine Abspaltung von Cinnamoylresten einherging, können in einer bestimmten Fraktion solche Anteile

vorkommen, die auf Grund ihrer Teilchengröße, und andere, die auf Grund ihres Veresterungsgrades in ihr anfallen. Deshalb können die einzelnen Fraktionen noch eine weitgehende Uneinheitlichkeit aufweisen. Wohl ist anzunehmen, daß die am stärksten abgebauten Moleküle auch am meisten verseift sind, doch schien es vorteilhaft, um die angedeuteten Komplikationen zu vermeiden, die durch Behandlung mit Trichloressigsäure erhaltenen Produkte einmal im Zustand in dem sie anfallen, also partiell verseift, zu fraktionieren, und zweitens nach Vornahme einer Rückveresterung. Selbstverständlich ist es auch so bei dem besonderen Verhalten der hochmolekularen Kolloide nur schwer möglich, zu homodispersen Fraktionen zu gelangen. Z. B. geben Staudinger und Mitarbeiter[47]) an, daß zur Reindarstellung der festen Polyoxymethylen-diacetate gleichen Polymerisationsgrades ungefähr 150 Kristallisationen erforderlich sind. Ebenfalls schildert Freudenberg[48]), daß es nicht gelingt, aus einem Gemisch methylierter niedermolekularer Cellodextrine das in reinem Zustand schön kristallisierende Cellotriosederivat durch fraktionierte Fällung oder Kristallisation zu isolieren.

Die Fraktionierung erfolgte durch Kombination zweier Methoden. Einmal wurde das Verhalten von Acetonlösungen oder Aceton enthaltenden Gemischen ausgenutzt, in diesen ist in der Wärme der sekundäre Ester fast völlig löslich, beim Abkühlen jedoch fällt ein Teil der gelösten Substanz wieder aus. Die zweite Möglichkeit zur Fraktionierung ist in dem häufg angewendeten Verfahren gegeben, durch wachsenden Zusatz von Fällungsmittel bestimmte Anteile des Gelösten sukzessive zur Abscheidung zu bringen.

Die Art der partiellen Fällung durch Abkühlen dürfte der Trennung durch Zusatz von Nichtlösungsmittel vorzuziehen sein. Während bei der zweiten Methode die Möglichkeit besteht, daß durch die Ueberkonzentration des Fällungsmittels an der Eintropfstelle Teilchen mitgerissen werden, die in dem Gemisch noch löslich sind, und auch bei längerem Stehen nur schwer wieder in Lösung gehen, ist das bei der thermischen Fällung kaum anzunehmen, wenn sie nur langsam genug durchgeführt wird. Hierbei werden die einzelnen Teilchen, jeweils nach der verminderten Lösefähigkeit des abkühlenden Solvens sich abscheiden.

Fraktionierung der Dextrincinnamate: Als Ausgangsmaterial für die Fraktionierung wurden größere Mengen der Dextrincinnamate nach den angegebenen Verfahren bereitet. Zur Rückveresterung des mit Trichloressigsäure gewonnenen Esters war es nötig, das Abbauprodukt mit der doppelten Menge Säurechlorid und Pyridin während 6 Stunden auf 90 ° zu erhitzen. Eine Behandlung bei 70 °, die 3 Stunden dauerte, erwies sich als nicht ausreichend.

[47]) Staudinger und Mitarb. A. **474**, 179 [1929].
[48]) Freudenberg und Mitarb. A. **493**, 163 [1932].

Die Fraktionierung erfolgte nach dem geschilderten Prinzip der thermischen Fällung aus 5 % acetonischer Lösung, nachdem vorher geringe Mengen schwer löslicher Anteile entfernt waren. Hierbei ergab sich, daß die in kaltem Aceton, bzw. Aceton-Chloroform unlösliche Fraktion nach dem Abtrennen des nicht Ausgefallenen nicht mehr völlig in siedendem Aceton löslich war, eine Erscheinung, die häufig bei Polymerhomologen beobachtet wird. Die weitere Trennung jeder der so erhaltenen beiden Fraktionen geschah jeweils durch Zusatz solcher Mengen Methanol zu den am Rückflußkühler zum Sieden erhitzten Lösungen, daß noch keine Fällung eintrat (s. Tabellen S. 42). Da die Reinigung und Untersuchung aller Fraktionen zu langwierig gewesen wäre, wurde die Fraktionierung darauf eingestellt, hauptsächlich drei Fraktionen für die spätere Untersuchung möglichst einheitlich zu bekommen, auf etwa entstehende Verluste wurde keine Rücksicht genommen. Diese Fraktionen sind: 1. die am schwersten lösliche, 2. die höchste in kaltem Aceton lösliche und 3. die letzte Fraktion, in die allerdings eine kleine Menge stark abgebauter Anteile nicht einbezogen wurde. Die Verarbeitung des Esters aus der mit Glycerin behandelten Stärke geschah in entsprechender Weise.

Die verschiedenen zur Fraktionierung benutzten Produkte seien wie folgt abkürzend bezeichnet:

das durch Einwirkung von Trichloressigsäure erhaltene durch den Buchstaben „T";

das hieraus durch Rückveresterung gewonnene mit „TR";

die Derivate der mit Glycerin vorbehandelten Stärke mit „P".

(Eine Fraktionierung des sekundären Amyloseesters wurde nicht vorgenommen, da die Bereitung einer hinreichend großen Menge Amylose sehr langwierig ist.)

Von allen drei sekundären Estern wurden fünf Endfraktionen hergestellt, von denen die erste, die dritte und die fünfte nach den erwähnten Gesichtspunkten untersucht wurden.

Die einzelnen Fraktionen führen zu den oben genannten Buchstaben die Nummern 1—5, wobei 1 die höchste, 5 die letzte bezeichnet.

Die fraktionierten Cinnamate werden gewonnen als lockere, leichte Pulver. Sie sind fast rein weiß bis schwach braun gefärbt und geben gelbliche bis braune Lösungen, die gegenüber denen der primären Ester wesentlich geringere Viskosität aufweisen.

Fast farblos sind die Derivate der mit Glycerin abgebauten Stärke, am meisten gefärbt die rückveresterten Produkte. Dabei sind gleichlaufend bei allen drei Versuchsreihen die zuerst anfallenden Fraktionen fast weiß, während bei der 4. und 5. Fraktion die Färbung sich nach gelb-braun verschiebt.

Alle sekundären Cinnamate lassen sich wesentlich leichter verseifen als die primären (s. a. S. 32). Deshalb konnte die Abspaltung des Cinnamoyl-Restes mit alkoholischer Natronlauge zwecks analytischer Bestimmung bei Zimmertemperatur erfolgen. Hierzu wurden wieder der gravimetrisch ermittelte Zimtsäurewert und die Bromzahl benutzt. Der Veresterungsgrad des nicht fraktionierten T-Produktes lag zwischen der Di- und Tristufe bei 75,6 %, gegen theoretisch 80,4 % für einen Triester und 70,1 % für einen Diester. Nach der Fraktionierung ergab sich, daß in den schwerer löslichen Anteilen der Zimtsäuregehalt den höchsten Wert hatte, nämlich 77,6 %, er fiel dann in den folgenden Fraktionen, um in der letzten nur mehr 73,8 % zu erreichen. Das rückveresterte sekundäre Cinnamat TR entsprach in seinem Säuregehalt von 78,9 % fast einem Triester, immerhin scheint in ihm in Bezug auf den Veresterungsgrad auch kein ganz homogenes Produkt vorzuliegen, denn nach der Fraktionierung ergab sich der Säurewert der 3. Fraktion nur zu 78,5 %. Der höhere Zimtsäuregehalt des TR-Esters bewirkte eine Herabsetzung der Löslichkeit in heißem Aceton, sodaß zu Anfang der Fraktionierung ein Gemisch von 85 % Aceton und 15 % Chloroform zum Lösen angewendet werden mußte. Auch ist die isolierte 3. Fraktion nicht mehr völlig löslich in siedendem Aceton.

Der Vergleich mit den sekundären Cellulosecinnamaten[49]) zeigt, daß beim Abbau mit Trichloresssigsäure unter sonst gleichen Bedingungen bei der Stärke schon nach 2½ Stunden ein in heißem Aceton lösliches Cinnamat entsteht, während bei dem Celluloseester hierfür 10 Stunden nötig sind. Die Fraktionen der abgebauten Cellulosederivate weisen untereinander einen nur unwesentlich verschiedenen, bei 2,6—2,5 liegenden Veresterungsgrad auf. Dagegen ist die beim sekundären Stärkeester eingetretene Verseifung bedeutend größer, und der Zimtsäuregehalt nimmt in den einzelnen Fraktionen stark ab. Der Veresterungsgrad für T 1 beträgt etwa 2,7, für T 5 nur mehr 2,3.

Das P-Cinnamat erwies sich im Zimtsäuregehalt als sehr uneinheitlich. Die höchste Fraktion P 1 war mit 79,6 % bis zur Tristufe verestert, P 5 entsprach mit 70,7 % einem Diester, während P 3 im Cinnamoylgehalt einen zwischen diesen beiden liegenden Wert einnahm.

In der *Löslichkeit* stehen die höheren Fraktionen der Dextrincinnamate den primären Estern noch ziemlich nahe, besonders gilt dies für die rückveresterten Produkte. Während bei den Lösungen dieser ersten Fraktionen schon ein geringer Alkoholzusatz genügt, um eine Trübung hervorzurufen, sind die letzten Fraktionen nur mehr unter Aufwand eines bedeutenden Alkoholüberschusses fällbar.

Der *Phosphorsäuregehalt* nimmt in den Fraktionen der Abbauprodukte ständig ab. Setzt man den Phosphorsäuregehalt der nati-

[49]) H. Mendrzyk, Dissert. Berlin [1930].

ven Stärke gleich 100 %, so beträgt er im Kohlehydratanteil der löslichen primären Cinnamate 70 %, und sinkt beim Abbau bis auf 32 % in der niedersten Fraktion.

Die *Schmelzpunkte* der verschiedenen fraktionierten Produkte sind nicht scharf. Nach einer längeren Sinterungsperiode bilden sich schließlich klare Tröpfchen, die aber nicht in eine meniskusbildende Schmelze übergehen. Die Temperaturen, bei denen die Sinterung beginnt, sind in der folgenden Tabelle festgelegt. Die Sinterungstemperaturen fallen mit steigendem Abbaugrad innerhalb der einzelnen Reihen ziemlich regelmäßig um rd. 20° von der höchsten bis zur letzten Fraktion. Besondere Einflüsse des wechselnden Cinnamoylgehalts lassen sich nicht eindeutig feststellen. Bei 240—260° tritt bei sämtlichen Produkten unter Braunfärbung Zersetzung ein.

	Verest.-grad	% d. urspr. P_2O_5 im Kohleh.	$[\alpha]_D$	Sinter.-punkt
N 6	2,80	70	— 177,8°	168°
TR 1		49	— 155,2°	153°
TR 3	2,80	36	— 148,3°	143°
TR 5		32	— 139,7°	134°
T 1	2,66		— 151,0°	145°
T 3	2,61		— 99,9°	138°
T 5	2,28		— 89,9°	132°
P 1	2,90		— 131,5°	160°
P 3	2,38		— 121,1°	149°
P 5	2,05		— 98,5°	142°

In der *optischen Drehung* zeigen die einzelnen Fraktionen starke Abweichungen untereinander und gegen die primären Cinnamate. Wie die obenstehende Tabelle zeigt, werden die Drehwerte beeinflußt durch den Veresterungs- und den Abbaugrad, ohne daß sich aus den gewonnenen Daten eindeutige Beziehungen ermitteln ließen. Ein Vergleich des Cinnamats aus nativer Stärke N 6 mit denen der TR-Reihe läßt schließen, daß beim Abbau mit Trichloressigsäure konstitutive Veränderungen im Kohlehydratanteil, vermutlich Verkürzungen der Molekülläge eingetreten sein müssen.

Dieser Befund steht im Gegensatz zu dem entsprechenden Versuch beim abgebauten Cellulosecinnamat. H. Mendrzyk[50]) hatte gefunden, daß eine zur Tristufe rückveresterte Fraktion eines mit Trichloressigsäure behandelten Cellulosecinnamats den gleichen Drehwert besaß wie das primäre Cinnamat und hieraus geschlossen, daß beim Abbau keine konstitutiven Veränderungen im Celluloserest eingetreten seien. Eine derartige Annahme läßt sich bei den Stärkecinnamaten keinesfalls vertreten. Wie schon erwähnt, lassen sich nur

[50]) H. Mendrzyk, l. c.

schwierig Zimtsäureester der Stärke gleichen Veresterungsgrades und damit gleicher optischer Rotation gewinnen. Zudem würde es allen sonstigen, teils noch später zu schildernden Erfahrungen widersprechen, daß beim Abbau der Stärkeester der Polysaccharidrest konstitutionell nicht verändert sein sollte.

Kristallisationsversuche: Im Anschluss an die Fraktionierung wurde der Versuch unternommen, durch extreme Reinigung der sekundären Cinnamate kristallisierende Produkte zu erhalten, wobei allerdings ein eindeutiger Erfolg nicht erzielt wurde. Nach den Erfahrungen bei den Cellulosecinnamaten[50]) schien hierfür der beim Abkühlen der heißen Acetonlösung anfallende Anteil, also die Fraktion T 3 geeignet. Es wurde nach dem geschilderten Verfahren eine größere Menge des T-Produktes auf die Fraktion 3 verarbeitet. Diese wurde durch häufig wiederholte thermische Fällung und Abtrennen des in kaltem Aceton Löslichen möglichst rein dargestellt. Der so gewonnene Anteil ist in festem Zustande rein weiß, seine Lösungen sind fast farblos. Bei sehr langsamem Abkühlen einer 3 % acetonischen Lösung fällt ein Teil des Esters in Form runder Scheibchen aus, die bei weiterem Abkühlen unter +5 ° zu unregelmäßigen Bruchstücken zerfallen. An diesen ist unter dem Polarisationsmikroskop Doppelbrechung zu beobachten. Beim Entfernen des Lösungsmittels oder Steigern der Temperatur über +5 ° verschwindet die Doppelbrechung. Die Tatsache, daß die geschilderte Erscheinung nur bei sehr langsamem Abkühlen der Lösung auftrat, läßt vermuten, daß es sich nicht um Spannungsdoppelbrechung handelt. Wegen der tiefen Temperatur, an die das Auftreten der Doppelbrechung gebunden ist, mußte auf eine nähere Untersuchung, besonders auf röntgenographischem Wege, verzichtet werden. Bei Anwendung anderer Lösungsmittel oder beim Abkühlen einer Schmelze war ein Auftreten der Doppelbrechung unter keiner Bedingung zu erzielen.

Bestimmung der Teilchengröße: Die Größe des Stärkemoleküls, — darunter sei ein Gebilde verstanden, das durch Verknüpfung einzelner Glukosereste mittels normaler Hauptvalenzen entsteht, — ist, wie bereits einleitend erwähnt, noch heute umstritten. Durch die bekannte Micellartheorie[51]) wird der Versuch unternommen, das physikochemische und kolloidchemische Verhalten vieler Naturstoffe in Einklang zu bringen mit den bei ihren Derivaten auf kryoskopischem Wege oder nach Barger-Rast[52]) gefundenen, meist kleinen Molekulargewichten. Diese Theorie fand gerade in den Erscheinungen, die bei der Stärke und den Dextrinen, sowie ihren Derivaten beobachtet wurden, ihre hauptsächliche Stütze.[53])

Man nahm an, daß die Stärkemoleküle an sich klein seien, daß aber durch Nebenvalenzen, vor allem der Hydroxylgruppen eine Zu-

[51]) Karrer, Polymere Kohlenhydrate, Leipzig [1925], S. 1.
[52]) Rast, B. **54**, 1979 [1921].
[53]) Es sei hier verwiesen auf S. 8, Fußnoten 12—19.

sammenballung der einzelnen Moleküle zu großen Komplexen bewirkt würde. Bei Substitution der Hydroxylgruppen, beim Abbau oder bei Wahl geeigneter Lösungsmittel sollten die Aggregationskräfte aufgehoben werden. Hiernach wäre das Auftreten niedermolekularer Produkte bei der kryoskopischen Bestimmung verständlich. Die von einigen Autoren [54]) durch Diffusion oder osmometrisch an Stärke und Dextrinen teilweise ermittelten hohen Molekulargewichte schienen durch Hinweis auf die bei diesen Substanzen auftretende Retrogradation erklärbar. Zwar wurden auch an einem Stärkesol durch Bruins [55]) Diffusionskoeffizienten festgetellt, die auf eine von der Maltose nicht wesentlich verschiedene Molekulargröße deuten, doch steht dieser Befund vereinzelt da und scheint durch die Wirkung jonogener Gruppen beeinträchtigt zu sein.

Gegen die Brauchbarkeit der kryoskopischen oder ebullioskopischen Methode zur Bestimmung der Teilchengröße von hochmolekularen Substanzen sind berechtigte Einwände erhoben worden.[56]) Einmal sind bei diesen Substanzen die zu beobachtenden Temperaturdifferenzen so gering, daß sie dicht an der Fehlergrenze liegen, bisweilen lassen sich statt einer erwarteten Erhöhung der Siedepunkte Erniedrigungen beobachten. Weiter können durch Kristallisationsverzögerungen oder die Bildung von Mischkristallen zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz Fehler hervorgerufen werden. Auch durch die Fähigkeit der hochmolekularen Stoffe, hartnäckig niedermolekulare Verunreinigungen oder Lösungsmittel festzuhalten [57]), können wegen der dadurch stark erhöhten Teilchenzahl — und diese wird ja hier bestimmt — leicht zu niedrige Werte für das Molekulargewicht vorgetäuscht werden. Auf diese letzten Erscheinungen wies besonders Berner [58]) hin, dem es gelang, in einer Reihe scheinbar niedermolekularer Abbauprodukte größere Mengen festgehaltener Lösungs- oder Fällungsmittel nachzuweisen. Nach deren Entfernung nahm das Molekulargewicht einen vielfach höheren Wert an. So fand er für ein „Hexahexosan" von Pictet [59]), dessen Molekulargewicht etwa 1000 ausmachen sollte, die zwanzigfache Größe [60]).

Wegen dieser Schwierigkeiten wurde daher von einer Bestimmung der Molekulargröße auf kryoskopischem Wege abgesehen. An anderen Methoden hierfür standen zur Verfügung 1. die Messung der

[54]) Samec, Kolloidchemie der Stärke, Dresden [1926]; W. Biltz, Ztschr. für physik. Ch. **83**, 683 [1913].

[55]) Bruins, Koll. Ztschr. **54**, 265 [1931].

[56]) Pummerer und Mitarb. B. **62**, 2628 [1929]; Freudenberg und Mitarb., B. **62**, 3078 [1929].

[57]) Karrer.

[58]) Berner und Petersen, B. **65**, 687 [1932].

[59]) Pictet, Helv. Chim. A. **7**, 932 [1924].

[60]) Neuerdings hat Samec (Koll. Beih. **37**, 91 [1932]) die Befunde Berners mit Hilfe der Diffusionsmethode bestätigt.

Diffusionsgeschwindigkeit und 2. die Messung des osmotischen Drucks. Ein besonderer Vorteil schien darin zu liegen, daß diese Bestimmungen an einem Stärkeester, bei dem also die vielleicht störenden Hydroxylgruppen abgedeckt sind, und im organischen Lösungsmittel, in welchem eine Beeinflussung durch jonogene Gruppen ausgeschlossen ist, vorgenommen wurden.

Diffusionsversuche: Schon Graham[61]) unterschied auf Grund der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster fester Substanzen zwischen Kristalloiden und Kolloiden. In der Folgezeit wurden Diffusionsuntersuchungen fast nur an Lösungen der Kristalloide vorgenommen. Recht langsam nur hat sich die Brauchbarkeit dieser Methode für die Ermittlung der Teilchengröße hochmolekularer Substanzen erwiesen.

Die Diffusionsmessungen wurden meist nach der bequemen Anordnung von Oeholm[62]) vorgenommen. Bei dieser wird das Lösungsmittel mit der zu untersuchenden Lösung über- oder unterschichtet, nach passender Versuchszeit kann die erhaltene Lösung in einzelne Schichten unterteilt werden. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus dem Gehalt der einzelnen Schichten dienen dann zweckmäßig die von Stefan[63]) und Kawalki[64]) auf der Grundlage des Fickschen Gesetzes[65]) ermittelten Tabellen.

Bei der Untersuchung der Hochmolekularen zeigte sich häufig, bei Stoffen mit linearem Makromolekül kann man sagen regelmäßig, ein Gang bezüglich des Diffusionskoeffizienten, der sich darin äußerte, daß die Verteilung in den einzelnen Schichten nicht den Stefanschen Tabellen entsprach. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde in der Hauptsache verwiesen auf die Heterodispersität vieler hochmolekularer Substanzen und auf den Gel-Charakter, den häufig noch ihre stark verdünnten Lösungen besitzen.

Die geschilderte Tatsache veranlaßte, vielleicht unter dem Einfluß der Micellartheorie, daß in letzter Zeit die Brauchbarkeit der Diffusionsmethode angezweifelt wurde unter Hinweis auf die „Konzentrationsabhängigkeit" des Diffusionskoeffizienten[66]). Mit diesen Einwänden wird sich eine demnächst erscheinende Arbeit von R. O. Herzog und H. Kudar beschäftigen.

Es sei jedoch betont, daß es in der Richtung der vorliegenden Arbeit weniger liegen kann, ein *genaues* Molekulargewicht der erhaltenen Produkte zu ermitteln, das wäre schon wegen der bei den Abbauprodukten anzunehmenden Heterodispersität unmöglich. Vielmehr handelt es sich darum, zu untersuchen, ob es gelang, eine *Reihe*

[61]) Graham, Lieb. Ann. **121**, 1 [1862].
[62]) Oeholm, Ztschr. f. physik. Ch. **50**, 309 [1904]; **70**, 378 [1910].
[63]) Stefan, Sitzungsber. Wiener Akad. **79 II**, 161 [1879].
[64]) Kawalki, Wied. Ann. **52**, 185 [1895].
[65]) Fick, Pogg. Ann. **94**, 59 [1855].
[66]) Krüger und Grunski, Ztschr. f. physik. Ch. *A*. **150**, 115 [1930].

von Abbauprodukten mit kontinuierlich sich ändernden Teilchengrößen herzustellen. Weiter erschien die Feststellung wichtig, daß bei diesem Abbau noch keine den niederen Zuckern ähnelnden Verbindungen entstanden waren, und zu entscheiden, ob die u. a. von Pringsheim und von Pictet vertretenen Anschauungen zutreffen. Der Vorteil einer solchen Reihe muß hauptsächlich darin gesehen werden, daß sie es erlaubt, rückblickend zumindest qualitative Schlüsse auf den Charakter, in diesem Falle besonders die Teilchengröße, der Ausgangssubstanz zu ziehen.

Die folgenden Tabellen zeigen, besonders deutlich bei dem primären Amylosecinnamat und den TR-Produkten (das Stärkecinnamat war bei der Diffusionstemperatur nicht hinreichend löslich in dem als Lösungsmittel benutzten Chlorbenzol) den erwähnten Gang des Diffusionskoeffizienten. Die oberste vierte Schicht zeigt den — nach den Stefanschen Tabellen berechneten — höchsten Wert, die zweite den niedersten, die erste und die dritte Schicht liefern untereinander ungefähr denselben gleichen Wert. Weiter sind in der Tabelle die Diffusionskoeffizienten einiger molekulardisperser Stoffe in Chlorbenzol zum Vergleich aufgenommen.

Bei den Fraktionen der P-Reihe ist zwar auch der gleiche Gang zu erkennen, aber in schwächerem Maße, und bei der niederstmolekularen Fraktion P 5 ist bereits der Unterschied so gering, daß man in erster Annäherung annehmen darf, daß die der anormalen Verteilung zugrunde liegende Störung fast verschwunden, und ein nahezu normaler Diffusionsverlauf eingetreten ist. Berechnet man unter dieser Voraussetzung den Diffusionskoeffizienten für diese Fraktion, so findet man ungefähr 0,083, das ist etwa 1/10 des Diffusionskoeffizienten, den das Lösungsmittel bei der Diffusion in sich zeigen würde. Hieraus könnte man mit Hilfe der bekannten Eulerschen Gleichung $D'/D'' = \sqrt{M''/M'}$ schätzen, daß das Molekulargewicht dieser Fraktion etwa bei 10 000 liegen dürfte, was auch im Einklang mit den Erfahrungen steht, die oben über den Gang der berechneten Diffusionskoeffizienten mitgeteilt wurden.

Etwa dieselbe Molekülgröße kann auch für die niederste Fraktion der TR-Ester angenommen werden, während über die höheren Fraktionen nichts Genaueres ausgesagt werden kann.

Es bedeuten in den folgenden Tabellen:

p den %-Gehalt in den einzelnen Schichten, bezogen auf die Ausgangslösung,

D den mit Hilfe der Tabellen von Stefan-Kawalki errechneten Diffusionskoeffzienten.

p	D
β-Acetobromglukose 2 %	
39,63	0,457
30,96	0,424
17,44	0,386
11,97	0,466
p-Dibrombenzol 2 %	
36,12	0,607
29,97	0,552
20,51	0,619
13,40	0,577
A 5 0,8 %	
68,56	0,0290
23,42	0,0180
4,25	0,0311
3,77	0,0814
TR 1 1 %	
59,11	0,0491
29,35	0,0353
6,77	0,0411
4,77	0,0875
TR 3 1 %	
56,34	0,0642
28,49	0,0351
9,35	0,0604
5,84	0,1093
TR 5 1 %	
46,24	0,0967
29,53	0,0348
15,37	0,0954
8,86	0,1211
P 1 1 %	
55,25	0,0619
31,04	0,0475
9,59	0,0560
4,12	0,0828
P 3 1 %	
52,25	0,0681
31,04	0,0443
11,44	0,0626
5,27	0,0871
P 5 1 %	
49,66	0,0830
30,70	0,0427
13,33	0,0801
6,30	0,1013

p	D
β-Acetobromglukose 1 %	
41,81	0,430
31,21	0,428
17,14	0,401
9,83	0,451
A 5 ½ %	
68,98	0,0306
24,04	0,0209
3,66	0,0310
3,32	0,0834
TR 1 ½ %	
59,45	0,0540
28,43	0,0348
6,77	0,0459
5,35	0,1042
TR 3 ½ %	
54,97	0,0704
29,10	0,0386
10,13	0,0661
5,81	0,1106
TR 5 ½ %	
47,31	0,0995
30,80	0,0468
13,52	0,0857
8,37	0,1270
P 1 ½ %	
57,10	0,0633
29,58	0,0419
9,75	0,0645
3,57	0,0872
P 3 ½ %	
51,67	0,0714
30,61	0,0415
12,11	0,0682
5,60	0,0918

Eine andere Möglichkeit zur Berechnung der Teilchengrößen bietet die in der erwähnten Arbeit über die Diffusion stäbchenförmiger Kolloide von R. O. Herzog und H. Kudar angegebene, hydrodynamisch begründete Formel

$$D = \frac{k \cdot T \left(\ln \frac{c}{a} + 0{,}69\right)}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot c} \left(\frac{cm}{sec.^2}\right)$$

worin bedeuten:

D den Diffusionskoeffizienten,
k die Boltzmannsche Konstante,
T die absolute Temperatur,
η die Viskosität des Lösungsmittels,
c und a den halben großen, bzw. kleinen Durchmesser des Kolloidteilchens.

In dieser Arbeit wurde weiter ausgeführt, daß zur Gewinnung eines mittleren Diffusionskoeffizienten die Berücksichtigung der Konzentrationsabnahme der ursprünglichen Lösungsschicht genügt. Bei bekanntem Wert für a kann man nun aus

$$\frac{\ln \frac{c}{a} + 0{,}69}{c} = \frac{6 \cdot \pi \cdot \eta}{k \cdot T} \cdot D = K \cdot D$$

$$K = \frac{6 \cdot \pi \cdot 0{,}0102}{1{,}375 \cdot 10^{-16} \cdot 280 \cdot 8{,}64 \cdot 10^4}$$

den jeweiligen Wert für c ermitteln. a wurde, unter Berücksichtigung der Länge des Zimtsäuremoleküls, mit rd. 12 Å eingesetzt.

Aus der so erhaltenen Kettenlänge läßt sich nun der Polymerisationsgrad berechnen, also die Anzahl der die Molekül-Kette aufbauenden Glukosan-Einheiten, wenn die Länge einer solchen Einheit im Molekül bekannt ist. Es ist bisher noch nicht gelungen, von der Stärke ein Röntgen-Faserdiagramm herzustellen, aus dem sich Schlüsse auf die Anordnung des Elementarbausteins der Stärke ziehen ließen. Bei der Bestimmung des Polymerisationsgrades ist außerdem zu beachten, daß K. H. Meyer und H. Mark[67]) im Gegensatz zur Cellulose für die Stärke wegen ihres Aufbaus aus diagonal verschraubten Glukoseresten in α-Bindung eine starke Winkelung innerhalb der Kette annehmen. Weiter haben Haworth und Peat[68]) eindeutig nachgewiesen, daß in der Stärke Maltose präformiert ist. Es ist daher nicht angängig, für diese Berechnung die absolute Länge der Glukosaneinheit zu Grunde zu legen, die aus dem

[67]) Meyer und Mark, Aufbau d. hochpolym. org. Naturstoffe [1930].
[68]) Haworth und Peat, J. chem. Soc. **128**, 3094 [1926].

Wert für die Cellobiose bekannt ist, vielmehr ist unter Berücksichtigung der Winkelung ihre Projektion auf die Längsachse des Moleküls einzusetzen. Diese ergibt sich aus der Länge der Maltose, bei der ja das gleiche Bauprinzip herrscht. (Die Aenderung des a-Werts kann unberücksichtigt bleiben, da der Fehler sich im Ausdruck (ln c/a + 0,69)/c nur geringfügig auswirkt.) Demnach ergibt sich der Polymerisationsgrad:

$$n = \frac{2c}{\frac{1}{2}\text{ Länge der Maltose}},$$

wobei die Länge des Maltosemoleküls zu 7—8 Å [69]) zu setzen ist.

Unter Beachtung des Veresterungsgrades ist nun nach den obigen Angaben eine Errechnung des Molekulargewichts der untersuchten Cinnamate möglich.

In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Werte zusammengestellt.

Tab. 1.

Frakt.	K.D. 10^7	Kettenlänge Å	Polym.-grad	M je C_6-Einh.	M	M des Kohlehydr.
A 5	1,73	500	140	482	70 000	23 000
TR 1	2,95	230	65	482	30 000	11 000
TR 3	3,87	150	40	482	20 000	6 800
TR 5	5,61	70	20	482	9 600	3 200
P 1	3,58	170	50	503	25 000	8 100
P 3	4,05	140	40	435	17 000	6 500
P 5	4,80	100	30	390	11 300	4 900

Tab. 2.

	½ % Lösung			⅛ % Lösung		
Frakt.	Osm Dr.	Mol.-Gew. Ester	Kohlehydr.	Osm Dr.	Mol.-Gew. Ester	Kohlehydr.
TR 3	2,56	51 000	17 000	0,76	43 000	15 000
TR 4	3,75	35 000	12 000	—	—	—
P 3	3,36	40 000	15 000	0,91	35 000	13 000
P 5	10,72	12 600	5 500	—	—	—

Osmometrische Messungen:

Um die aus den Diffusionsmessungen ermittelten Teilchengrößen zu kontrollieren, wurden Messungen des osmotischen Drucks vorgenommen. Es wurde dabei ein von R. O. Herzog und Spurlin [70]) angegebenes Osmometer benutzt, das bei der Verwendung von Ultacella-Filtern (von der Membranfilter-Gesellschaft Göttingen) seine

[69]) Für Mitteilung dieses Wertes bin ich Herrn Prof. Mark, Wien, zu Dank verpflichtet.

[70]) R. O. Herzog und Spurlin, Ztschr. f. physik. Chem. 239 [1931].

Eignung für Messungen an lyophilen Kolloiden erwiesen hatte. Dieses Osmometer besitzt gegenüber früheren Konstruktionen manche Vorteile, besonders bei Anwendung organischen Lösungsmittels. Die Flüssigkeiten kommen mit Kitten oder Dichtungen nicht in Berührung. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt schnell wegen der Verwendung von Kapillaren, die als Steigrohre für die Druckeinstellung dienen. Schließlich kann man die Membranen des Apparats leicht auswechseln, sodaß die Möglichkeit gegeben ist, Membranen passender Durchlässigkeit zu verwenden.

Die Versuche wurden ausgeführt mit den Fraktionen TR 3, TR 4, P 3, P 5 in $^1/_2$ %, bzw. $^1/_8$ % Lösung in Chlorbenzol Die Tabelle 2) auf Seite 30 gibt die Drucke in g/cm² und die hieraus berechneten Teilchengrößen an [71]).

Eine Prüfung des Lösungsmittels nach der Verwendung im Osmometer beim Versuch P 5 ergab, daß es keine Rückstände enthielt, daß also die verwendete Membran für die niederste Fraktion undurchlässig war.

Ein *Vergleich der osmometrisch und diffusiometrisch gefundenen Werte* zeigt folgendes: Beim am meisten abgebauten Produkt P 5 stimmen die Werte innerhalb der durch Versuchsfehler bedingten Grenzen überein. Dem Vergleich beider Methoden kann in diesem Fall besonderer Wert beigelegt werden, da bei dieser Fraktion die den Gang des Diffusionskoeffizienten verursachende Störung nahezu verschwunden ist. Die Uebereinstimmung kann weiter als eine Bestätigung der oben zitierten Anschauungen von Meyer und Mark angesehen werden. Wenn man nämlich für die Ermittlung des Polymerisationsgrades statt der halben Länge der Maltose (3,5 Å) die der Cellobiose (5,15 Å) einsetzen würde, ergäben sich aus den Diffusionsmessungen beträchtlich abweichende Werte, nämlich für den Polymerisationsgrad: 20, für die Teilchengröße: 7800.

Bei den minder abgebauten Fraktionen ergeben sich osmometrisch noch höhere Teilchengrößen, als sie nach den Diffusions-Versuchen anzunehmen waren. Worauf diese Abweichungen beruhen, läßt sich nicht entscheiden. Vielleicht wäre hier zu denken an eine „Vernetzung," d. h. Querverbindungen zwischen einzelnen Hauptvalenzketten, wie sie von Meyer und Mark angenommen wird. Aber auch andere Einflüsse, wie Solvatationsfähigkeit, Molekülform usw. könnten eine Rolle spielen.

Auf jeden Fall beweisen die Ergebnisse beider Methoden, daß eine Reihe von Abbauprodukten der Stärke mit kontinuierlich sich verändernden Teilchengrößen erhalten wurde, wobei diese keinesfalls niedermolekularen Produkten entsprechen.

---

[71]) Herrn W. Herz, der diese Versuche ausführte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Untersuchung der regenerierten Polysaccharide.

Um aus den Estern die freien Kohlehydratanteile zu regenerieren, wurde nach der gleichen Methode gearbeitet, wie sie zur analytischen Bestimmung des Zimtsäuregehalts in Anwendung kam, indem das Cinnamat durch alkoholische Kalilauge verseift wurde. Um eine Oxydation im alkalischen Medium möglichst zu vermeiden, wurde die Verseifung unter Ausschluß von Sauerstoff vorgenommen. Ebenso wurde nach Vorversuchen die Einwirkungsdauer der Lauge auf eine möglichst kurze Zeit beschränkt. Die Verseifung wurde durch Neutralisation mit ½ normaler Essigsäure beendigt, und hierauf das regenerierte Saccharid mit Alkohol zur Abscheidung gebracht, mehrfach umgefällt und schließlich mit Alkohol und Aether entwässert. Die Verwendung von Kalilauge war deshalb zweckmäßig, weil das bei der Neutralisation gebildete Kaliumacetat im Gegensatz zum Natriumsalz in Alkohol leicht löslich ist und daher nicht mit gefällt wird.

Bei diesen Versuchen ergab sich, daß die Verseifungsgeschwindigkeit bei den sekundären Estern wächst mit dem höheren Abbaugrad. Während nämlich TR 1 bei Zimmertemperatur erst nach 17 Stunden völlig verseift war, wurde dieser Zustand bei TR 5 schon nach 12 Stunden erreicht. Doch zeigte der Versuch, ein gelinderes Verseifungsmittel, wie etwa alkoholisches Ammoniak oder Natriummethylat, zu verwenden, keinen Erfolg.

Die erhaltenen Kohlehydrate sind weiße, lockere Pulver.

Die aus den primären unlöslichen Cinnamaten gewonnenen Regenerate sind auch in heißem Wasser nicht völlig löslich. Die Verseifungsprodukte der löslichen primären Stärkeester, und der höheren Fraktionen der Abbauprodukte sind erst nach vorhergehender Quellung in Wasser völlig löslich, die der unteren Fraktionen sind ziemlich hygroskopisch und nur durch bedeutenden Alkoholüberschuß aus ihrer wässrigen Lösung fällbar.

Zur Charakterisierung von Stärke und Dextrinen werden in der Hauptsache die optische Drehung, die Jodfarbe und das Reduktionsvermögen herangezogen. Außer diesen Eigenschaften wurde für die Regenerate noch ihre Fällbarkeit durch Alkohol ermittelt.

Um einen Ueberblick zu geben, sind die betreffenden Beobachtungen in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Unter „Fällbarkeit" ist diejenige Menge (ccm) 96 % Aethylalkohol angegeben, die nötig war, um in 3 ccm einer 1 % wässrigen Lösung des Regenerats eine deutliche Trübung hervorzurufen. Die Jodfarbe ist in zwei Spalten aufgeführt, in der oberen die durch wenig Jod, in der unteren die durch einen Jodüberschuß hervorgerufene. Das Reduktionsvermögen ist angegeben in % desjenigen, das eine gleich große Menge Maltose zeigen würde.

Regenerierte Kohlehydrate.

Nr.	Fällbarkt.	Jodfarbe	Redukt.-verm.	$[\alpha]_D$
N 4	nicht völlig löslich	blau blau	gering	—
N 6	0,8	blau blauviolett	0,7	+ 191,1 °
A 5	0,9	blau blaugrün	—	+ 189,1 °
TR 1	1,2	blau blauviolett	1,1	+ 185,9 °
TR 3	1,5	blauviolett rotviolett	1,4	+ 176,4 °
TR 5	2,5	weinrot braun	6,9	+ 159,5 °
Abbauprod. P		blauviolett rotviolett	—	+ 183,0 °

In der folgenden Tabelle sind, außer der Fällbarkeit, die gleichen Angaben für eine Zahl bekannter, häufiger dargestellter Stärkeabbauprodukte gebracht, sowie in der letzten Spalte die von den Darstellern jeweils ermittelten Molekulargewichte.

Abbauprodukte der Stärke.

	Jodfarbe	$[\alpha]_D$	Molekulargew.	
Stärke nativ	—	+ 216 ° [1]	—	
Amylose	blau	+ 190 ° [1a] + 189 ° [2]	80 000 [2]	
Hexahexosan [3]	rot	+ 173 ° [3] + 173—186 ° [4]	983 [3] 20 000 [4]	
Isotrihexosan [5]	violett	+ 167 ° [5] + 150 ° [11]	486 [5] 1600—2400 [11]	
Amylodextrin [6a]	blau	+ 192 ° [6]	22 000 [6]	R*) = 0,56—2 %
Erythrodextrin [3] [7]	braun	+ 193 ° [6]	2900 [7] 6800 [6] 6100 [8]	R*) = 8 %
Hexaamylose [9]	rotbraun	+ 158 ° [9]	972 [6]	
Trihexosan [10]	—	+ 154 ° [10] + 143—166 ° [4]	486 [10] 4500 [4]	

*) R bedeutet Reduktionsvermögen bezogen auf das der Maltose.

[1]) Freudenberg und Mitarb. A. **494**, 41 [1932].
[2]) Samec und Mayer, Koll. Beih. **13**, 284 [1921].
[3]) Pictet und Stricker, Helv. Chim. A. **7**, 932 [1924].
[4]) Berner und Petersen, B. **65**, 687 [1932].
[5]) Pictet und Vogel, Helv. Chim. A. **12**, 700 [1929].
[6]) W. Biltz, Ztschr. f. physik. Chem. **83**, 683 [1913].
[6a]) Lintner und Düll, B. **26**, 2533 [1893].
[7]) Lintner und Düll, B. **28**, 1527 [1895].
[8]) Samec, Kolloidchemie der Stärke, s. 252.
[9]) Pringsheim und Langhans, B. **45**, 2533 [1912].
[10]) Pictet, Helv. Chim. A. **9**, 33 [1926].
[11]) Samec, Koll. Beih. **37**, 91 [1932].

Auch bei den Regeneraten ist sofort die kontinuierliche Veränderung der untersuchten Eigenschaften mit steigendem Abbaugrad erkennbar. Parallelgehend mit der geringeren Fällbarkeit durch Alkohol verschiebt sich die Jodfarbe von blau über rot nach braun, das Reduktionsvermögen steigt, und der Drehwert fällt. Im gleichen Sinne fällt, wie aus dem vorhergehenden Abschnitt ersichtlich, die Teilchengröße. Im ganzen zeigen die Regenerate aus der Reihe der Fraktionen das gleiche Bild wie es sich bei der Einwirkung von Säuren auf Stärke darstellt. Besonders auffällig ist die Aehnlichkeit zwischen den Sacchariden aus N 6 und TR 1, bzw. TR 5 und den von Lintner und Düll[72]) durch Einwirkung von Oxalsäure auf Stärke dargestellten Amylo- und Erythrodextrin, wobei nur im einen Falle im Drehwert eine größere Abweichung zu beobachten ist.

Das Reduktionsvermögen der Regenerate ist im Vergleich zu anderen im selben Maße abgebauten Dextrinen als recht gering zu bezeichnen. Von Interesse erscheint, daß die Regenerate der fraktionierten Cellulosecinnamate fast den gleichen Reduktionswert zeigen.

Der Drehwert der regenerierten Saccharide sinkt hingegen bedeutend stärker als bei ähnlichen Abbaureihen bekannt[73]).

Die von verschiedenen Autoren an bekannten Abbauprodukten ermittelten Teilchengrößen zeigen untereinander starke Differenzen. Die in älteren Arbeiten genannten Werte sind meist sehr klein. Diese Befunde sind jedoch, worauf schon oben hingewiesen wurde, durch Berner[74]) und Samec[75]) widerlegt. Diese Forscher kontrollierten die Stärke-Abbauprodukte anderer Darsteller in Bezug auf die früher festgestellten Teilchengrößen. Sie fanden hierbei für diese wesentlich größere Werte, als sie von den ersten Darstellern angegeben waren. Ebenfalls fanden H. und W. Brintzinger[76]) bei Verfolgung des enzymatischen Stärkeabbaus mit Hilfe der Dialysenmethode ein Abnehmen der Teilchengröße von etwa 23 000 bis 340, bei der thermischen Spaltung von Dextrin in Gegenwart von Säure Werte zwischen etwa 10 500 und 180. In Uebereinstimmung mit diesen Befunden ist aus den Messungen an den Cinnamaten auf Teilchengrößen der Kohlehydratanteile zu schließen, die zwischen 3000—4000 bei den niedersten und 15 000—20 000 bei den höchsten Fraktionen und primären Amyloseestern liegen. Diese Werte bewegen sich also in der Höhe, wie sie für Dextrine mit annähernd entsprechenden Eigenschaften bestimmt wurden.

Die beim Glyzerinabbau erhältlichen Teilchengrößen ähneln denen der sekundären Cinnamate. Keinesfalls sind die beschriebenen Produkte niedermolekular und einheitlich.

---

[72]) Lintner und Düll, l. c.
[73]) Samec, Kolloidchemie der Stärke.
[74]) Berner und Petersen, l. c.
[75]) Samec, Koll. Beih. **37**, 91 [1932].
[76]) H. Brintzinger und W. Brintzinger, Ztschr. anorg. Ch. **196**, 50 [1931].

Versuchsteil.

Primäre Cinnamate.

Ausgangsmaterialien: Allgemein diente als Ausgangsmaterial eine Kartoffelstärke D.A.B.6 der Firma Riedel und Grund, Berlin. Die lufttrockene Stärke von 18,36 % Wassergehalt wurde nach Zusatz von einigen Tropfen Toluol, um die Einwirkung abbauender Fermente zu verhindern, in einer Glasstopfenflasche aufbewahrt. Der Phosphorsäuregehalt dieser Stärke betrug 0,160 % P_2O_5 für wasserfreie Substanz.

Amylose: Nach dem Verfahren von Ling und Nanji[77]) wurde eine Aufschlemmung von Stärke in Wasser von 35—40° unter heftigem Turbinieren in eine solche Menge Wasser von 65° gegossen, daß ein 5%iger Kleister entstand. Unter weiterem Rühren wurde 1—2 Stunden lang im Wasserbad auf dieser Temperatur gehalten, dann abgekühlt, und der Kleister während 10—12 Stunden in einer Kältemischung bei mindestens —10° zum Gefrieren gebracht. Nach dem Auftauen bildet das Amylopektin eine watteartige zusammenhängende Masse. Von dieser wurde abfiltriert, und der Rückstand mit Wasser von 50—55° ausgezogen, bis im Filtrat nur noch eine schwache Jodfärbung eintrat. Die vereinigten wässrigen Auszüge wurden im Vakuum bei 40° eingeengt, und die Amylose durch Zusatz von Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren abgetrennt und mit mehrfach erneuertem absoluten Methanol getrocknet, und dieses schließlich durch wasserfreien Methyläther verdrängt. Die Hauptmenge des Aethers wurde entfernt, indem im Exsikkator ein sorgfältig getrockneter Luftstrom über die Substanz geleitet wurde. So wurde eine „Verhornung" vermieden. Die Amylose wurde schwach ätherfeucht verwendet; sie war vollkommen aschefrei und zeigte in wässriger Lösung rein blaue Jodfarbe. Der Drehwert wurde in folgender Weise bestimmt: Eine geringe Menge ätherfeuchter Amylose wurde mit Wasser angerieben, die Lösung wurde im Vakuum bei 40° unter öfterem Nachfügen von Wasser konzentriert und filtriert. Ein Teil der Lösung wurde zur Gehaltsbestimmung im Wägeglas eingedunstet und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 78° getrocknet.

$$[\alpha]_D^{23,5^\circ} = \frac{0{,}380 \cdot 100 \cdot 27{,}88}{1 \cdot 0{,}0560 \cdot 1{,}0013 \cdot 100} = 189{,}6^\circ$$

[77]) s. S. 11, [31]).

Stärke: Da native Stärke, auch nach der von Friese und Smith[78]) vorgeschlagenen Vorquellung mit Pyridin bei brauchbarer Temperatur und Zeit nicht mit dem Veresterungsgemisch reagierte, wurde eine verkleisterte und wieder gefällte Stärke verwendet. Um eine der Amylosedarstellung analoge Vorbehandlung zu erzielen, wurde wie dort geschildert, verfahren, also nach Verkleisterung auch ausgefroren. Nach dem Auftauen wurde jedoch durch Erwärmen auf 65° wieder verkleistert. Es erwies sich als günstig, mit nur 70%igem Methanol den Kleister zu fällen, da sonst die an der Oberfläche der sich beim Umrühren bildenden Klumpen gefällte Stärke ein Eindringen des Methanols in das Innere erschwert. Die Fällungsflüssigkeit wurde dann mehrfach durch wasserfreies Methanol ersetzt, und die gefällten zusammenhängenden Klumpen mit einer größeren Menge Methanol in der Kugelmühle vermahlen. Die Trocknung wurde durchgeführt wie bei der Amylose angegeben.

Die so vorbehandelte Stärke bildet mit Wasser von 15° einen durchscheinenden Kleister, der unter dem Mikroskop sich als völlig homogen erwies.

Zimtsäurechlorid wurde gewonnen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Zimtsäure. Hierzu wurde in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler Thinoylchlorid zu Zimtsäure gegeben in einem Verhältnis von 200 ccm auf 100 gr. Langsam wurde im Oelbad erwärmt. Unter Gasentwicklung tritt bei 60° Lösung ein. Die Badtemperatur wurde ½ Stunde auf 90—100° gehalten. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Das Zimtsäurechlorid wurde im Vakuum destilliert (Sdp. 136°/15 mm) und in Mengen von 100 gr. bis zur Verwendung eingeschmolzen.

Pyridin wurde über Aetzkali destilliert. *Nitrobenzol* wurde über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Das *Chloroform* wurde zunächst mit Kalilauge, dann mehrfach mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Darstellungsverfahren: Die Veresterung erfolgte bei kleineren Mengen im Erlenmeyerkolben mit Kühler und Chlorcalciumrohr, der häufig umgeschüttelt wurde. Bei Ansatz von mehr als 5 gr. Stärke erwies sich als erforderlich, dauernd mit einem Rührer kräftig zu durchmischen, um ein gleichmäßiges Durchreagieren zu bewirken. Das geschah in einem geräumigen kurzhalsigen Rundkolben. Der Rührer war mit einem Quecksilberverschluß durch den Stopfen geführt und derart gebogen, daß die ganze Wandfläche des Gefäßes, so hoch das Reaktionsgemisch stand, bestrichen wurde. Weiter war im Stopfen ein Kühler mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr angebracht, sodaß ein feuchtigkeitsdichter Abschluß gesichert war. Die angegebenen Temperaturen wurden im Oelbad gemessen. Als Lösungs- und Verdünnungsmittel bei Badtemperaturen bis zu 60° diente Chloroform, bei höheren Nitrobenzol. Zur Veresterung wurde das Kohle-

[78]) Friese und Smith, B. **61**, 1975 [1928].

hydrat in einem Schliffkolben mit einer gemessenen Menge Pyridin versetzt und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 24 Stunden wurde der erhaltene homogene Brei mit Lösungsmittel in den Veresterungskolben überführt, und unter Kühlen das durch Lösungsmittel verdünnte Cinnamoylchlorid zugesetzt. Das Lösungsmittel wurde derart bemessen, daß eine 5—7 %ige Lösung des berechneten Triesters entstand. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches fällt die Additionsverbindung Säurechlorid-Pyridin aus. Es wurde daher die mehr oder minder braun gefärbte, noch warme Lösung in dünnem Strahl in die mehrfache Menge Methanol eingegossen und so gefällt. Der Ester fällt in Form voluminöser Flocken. Diese wurden abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen, getrocknet, aus Chloroform umgefällt und schließlich mit Methanol im Soxhlet extrahiert. Nach nochmaliger Umfällung wurde das gereinigte Produkt im Vakuum-Exsikkator über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Für die Veresterung der Amylose wurde stets eine solche Reaktionsdauer gewählt, daß das Veresterungsprodukt in Lösung gegangen war. Die einzelnen Partikel quollen während des Reaktionsverlaufs schon nach kurzer Zeit stark, um sich schließlich, während sich das Reaktionsgemisch immer tiefer färbte, zu lösen. Bei im Vakuum getrocknetem und daher „verhorntem" Kohlehydrat gelang es nicht, ein Durchreagieren zu erzielen.

Um aus Stärke ein lösliches Produkt zu erhalten, war stets eine höhere Temperatur, mindestens 110 ° nötig. Die Ester N 4 und N 5 wurden so dargestellt, daß das Reaktionsgemisch im gut gedichteten Schliffkolben im Brutschrank bei 42 ° unter häufigem Umschütteln aufbewahrt wurde. Die Entquellung und Reinigung dieser Ester erfolgte so: Der Kolbeninhalt wurde unter möglichstem Zerdrücken in die mehrfache Menge Methanol gebracht, das des öfteren abgegossen, und durch frisches ersetzt wurde. Als das Produkt völlig entquollen war, wurde es abgenutscht, getrocknet, verrieben und mit Methanol und danach Aceton im Soxhlet extrahiert. Zur Analyse wurden die Ester weiter gereinigt, indem eine kleine Menge mit dem zehnfachen an Kochsalz innig verrieben und mit Chloroform extrahiert wurde. Nach dem Entquellen mit Methanol wurde getrocknet, das Kochsalz mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, das Wasser wieder durch Methanol verdrängt, das gereinigte Cinnamat wurde in üblicher Weise getrocknet. Die Verluste bei dieser Behandlung betragen weniger als 3 %. Aus der beim Extrahieren gewonnenen, stark eingeengten Chloroformlösung konnte beim Zusatz von Methanol nichts gefällt werden.

Um die günstigsten Versuchsbedingungen festzustellen, wurden nach der Tabelle 1 die Einflüsse untersucht von

1. Verhältnis von Kohlehydrat zu Säurechlorid zu Pyridin,
2. Reaktionstemperatur und Dauer.

Tabelle 1.

Nr.	Molverhältnis von Kohleh.	Pyrid.	Chlrd.	Reaktions-temper.	dauer	Ausbeute *)
	Amyloseester:					
A 1	1	15	10	85 °	145 Min.	330 %
A 2	1	6	6	65 °	160 Min.	318 %
A 3	1	10	6	55 °	180 Min.	320 %
A 4	1	6	6	45 °	5 Std.	324 %
A 5	1	6	10	55 °	4 Std.	336 %
	Stärkeester:					
N 1	1	8	6	120 °	9 Std.	
N 2	1	8	10	120 °	10 Std.	326 %
N 3	1	8	8	115 °	20 Std.	329 %
N 4	1	6	8	42 °	20 Tage	322 %
N 5	1	16	8	42 °	20 Tage	318 %
N 6	1	10	8	120 °	16 Std.	331 %

*) Angewendetes Kohlehydrat = 100 %
Theoretische Ausbeute für Tricinnamat: 340,5 %
Dicinnamat: 260,5 %

Die Zahlen für die Ausbeuten dürften sämtlich um ein geringes unter den tatsächlichen liegen. Zur Bestimmung der Einwage an Kohlehydrat, das ätherfeucht verwendet wurde, ist so verfahren, daß eine Durchschnittsprobe eingewogen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78 ° getrocknet wurde. Aus dem erhaltenen Trockengehalt wurde auf die Einwage umgerechnet.

Dibromhydrozimtsäureester.

Zur Darstellung des Bromadditionsproduktes des Stärkecinnamats wurden rd. 2 gr. Ester N 6 in 40 ccm Chloroform gelöst und mit 50 ccm einer etwa 1 normalen Bromlösung in Chloroform im dunkeln aufbewahrt. Der Versuch Nr. 1 wurde 15 Stunden, der Versuch Nr. 2 36 Stunden dieser Behandlung unterworfen. Zur Abscheidung des Reaktionsproduktes wurde die Lösung nach mehrfachem Waschen mit Wasser in Methanol gegossen und durch Umfällen gereinigt. Der Dibromester fällt in rein weißen Flocken aus.

Die Bestimmung des Bromgehalts erfolgte nach der Methode von Carius.

Nr.	Einwage mg	gef. AgBr. mg	gef. Br. mg	% Br.	brom. Zimtsre. %
1	172,3	171,7	73,1	42,42	93,1
	154,0	155,0	66,0	42,83	94,0
2	189,7	196,2	83,5	44,01	96,6

Unter Berücksichtigung des wahren Zimtsäuregehalts für N 6 berechnet: 45,56 % Brom.

Versuche zum Abbau von Stärke.

1. *Mit Monochloressigsäure.*

3 gr. „umgefällte" ätherfeuchte Stärke wurden mit 50 gr. Monochloressigsäure im Rundkolben, der bis zum Hals in ein Wasserbad tauchte, unter häufigem Schütteln auf 95° erhitzt. Das Verhalten nach der angegebenen Zeit entnommener Proben sei geschildert:
35 Minuten: Die Stärke quillt und verteilt sich in der geschmolzenen Chloressigsäure, Probe nicht völlig löslich in heißem Wasser, Jodfarbe rein blau.
100 Minuten: Die Stärke ist vollkommen dispergiert zu trüber, sich immer mehr aufhellender Lösung, bis auf geringe Anteile löslich in kaltem Wasser, Jodfarbe rein blau.
150 Minuten: Noch nicht klar gelöst, fast unlöslich in heißem Wasser, Jodfarbe rein blau.
210 Minuten: Bis auf geringen weißen Bodensatz ist das Kohlehydrat in der Monochloressigsäure klar gelöst, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Nach 3½ Stunden wurde das Reaktionsprodukt mit Methanol gefällt und gründlich ausgewaschen, der Niederschlag ist käsig, rein weiß. Nach dem Verseifen mit 5% Natronlauge, das bei 40° im Augenblick erfolgt, ist die Jodfarbe blau-violett.

1 gr. des erhaltenen Esters wurde bei Zimmertemperatur mit 20 ccm 2 n Kalilauge so lange geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war. Dann wurde nach Neutralisieren mit Essigsäure mit Methanol gefällt und ausgewaschen. Das Verseifungsprodukt wurde in 20 ccm Wasser gelöst und durch Zusatz von je 5 ccm Methanol mit folgendem Abkühlen in Eis-Kochsalzgemisch fraktioniert. Die höchste Fraktion zeigte blau-violette Jodfarbe, während die nach Zusatz von 15 ccm Methanol erhaltene durch Jod rot gefärbt wurde.

2. Mit Trichloressigsäure:

2,5 gr. ätherfeuchte „umgefällte" Stärke wurden mit 50 gr. Trichloressigsäure in einem ganz in ein Wasserbad tauchenden Rundkolben auf 95° erwärmt. Die Stärke verteilte sich sofort zu einer schwach gelben, trüben Lösung, eine Probe, die nach 10 Minuten entnommen wurde, löste sich nicht völlig in heißem Wasser, die Lösung wurde durch Jod blau gefärbt. Nach 20 Minuten war die Stärke im Reaktionsmedium gelöst, beim Eintragen in Wasser oder Alkohol entstand ein weißer Niederschlag, der auf Zusatz von Natriumkarbonatlösung sich sofort auflöste, nach Neutralisieren dieser Lösung mit Essigsäure entstand bei Zusatz von Jodlösung eine rot-violette Färbung. Wurde der Niederschlag in Wasser eingetragen, so trat nach kurzer Zeit Verseifung ein.

Die mit den Chloressigsäuren erhaltenen Reaktionsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

3. Abbau mit Glycerin.

150 gr. säurefreies Glycerin wurden im Rundkolben im Oelbad ½ Stunde lang auf 230° erhitzt, um aus dem Glycerin das Wasser zu vertreiben. Nachdem bei aufgesetztem Chlorcalcium-Verschluß abgekühlt war, wurden 50 gr. Stärke eingetragen. Nun wurde unter häufigem Schütteln so langsam erwärmt, daß die Temperatur im Lauf einer Stunde auf 200° stieg. Die Stärke war bei 100° stark gequollen, sie bildete bei 130° einen zusammenhängenden, trüben, unbeweglichen Klumpen, der bei 160° begann, sich zu verflüssigen, während Wasserdampf entwich. Nachdem die Temperatur auf 180° gestiegen war, war die Masse übergangen in eine klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen bis zu einem hellen Braun färbte. Es wurde noch 2¾ Stunden auf 200—205° gehalten, bis eine Probe in Wasser violette Jodfarbe gab. Durch Zusatz der doppelten Menge Alkohol wurde gefällt, mehrfach nach Dekantieren der Alkohol erneuert, dreimal aus Wasser umgefällt, mit Tierkohle entfärbt, schließlich mit Alkohol und Aether getrocknet. Erhalten wurden 36 gr. Abbauprodukt. Dieses ist rein weiß und gibt kaum gelblich gefärbte Lösungen, in Pyridin ist es stark quellbar, es ist phosphorsäurefrei und besitzt kein meßbares Reduktionsvermögen. Der Drehwert wurde bestimmt wie bei Amylose angegeben:

$$[\alpha]_D^{23,5^0} = \frac{3,54 \cdot 100}{1 \cdot 19,35} = 182,9^0$$

Gewinnung und Fraktionierung der sekundären Cinnamate

Zur Gewinnung der sekundären Ester wurden kleinere Proben Tricinnamat mit der 20—30fachen Menge Trichloressigsäure in einem großen Rundkolben mit Chlorcalciumaufsatz innig durchmischt und im Wasserbad unter öfterem Schütteln erwärmt. Die Behandlung wurde so lange fortgeführt, bis eine entnommene Probe in heißem Aceton gerade völlig löslich war. Es ergab sich, daß acetonlösliche Cinnamate auch in kaltem Pyridin fast ganz oder vollkommen löslich waren. Die Bedingungen und Ergebnisse der Abbauversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle: Abbau der Stärkecinnamate.

Nr.	Verseif.-mittel.	Reaktions-Temper.	Dauer	Löslichkeit in Aceton etwa % heiß	kalt
1.	Monochloreg.	95—98°	37 Std.	100	50
2.	Trichloreg.	90°	3 Std.	100	50
3.	„	76°	26 Std.	20	—
4.	„	90°	5,5 Std.	100	100
5. *)	„	90°	2 Std.	100	100
6.	„	90°	2 Std.	100	60

*) + 5 % Wasser

Als Ausgangsmaterial für die Versuche 1 und 2 diente der Amyloseester A 4, für die übrigen das Stärkecinnamat N 6. Bei Versuch 5 erfolgte ein Wasserzusatz von 5 % der Trichloressigsäure.

Auf Grund der durch diese Versuche gewonnenen Erfahrungen wurde eine größere Menge Tricinnamat mit Trichloressigsäure abgebaut. Hierzu wurden je 60 gr. Stärketricinnamat N 6 mit 1200 gr. Trichloressigsäure gemischt und in einem Kolben auf 90° im Wasserbad erhitzt. Ein Rührer, der durch den mit Chlorcalciumabschluß versehenen Stopfen luftdicht eingeführt war, sorgte für die dauernde Durchmischung der Reaktionsmasse. Nach 2½ Stunden wurde der Versuch unterbrochen, und der sekundäre Ester, nach Abkühlen der Reaktionsmasse auf 60°, durch Eingießen in 5 Liter kaltes Wasser gefällt, das 4—5 mal abgegossen und erneuert wurde. Das Abbauprodukt fällt in großen braunen Flocken aus. Diese wurden auf dem Büchnertrichter wechselnd mit heißem Wasser und Methanol gewaschen, bis im Waschwasser keine Chlorreaktion mehr eintrat. Das Durchfeuchten mit Alkohol war nötig, da nach dem Absaugen des heißen Wassers das Cinnamat nur schwer durch frisch zugefügtes Wasser benetzt wurde. Nach der Behandlung mit Methanol war diese Schwierigkeit behoben. Das erhaltene Rohprodukt wurde an der Luft und über Chlorcalcium getrocknet und darauf mit kaltem Methanol extrahiert, bis dieses nicht mehr braun gefärbt wurde. Dann wurde getrocknet zunächst durch Ueberleiten von getrockneter Luft, darauf im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Erhalten wurden so rd. 50 gr. sekundäres Cinnamat, das durch Umfällen aus Aceton weiter gereinigt werden konnte. Im Fällungsbad blieb ein geringer Teil des Esters in Lösung. Durch Verdunsten eines Teils des Aceton-Methanolgemisches wurde etwas hiervon gewonnen. Es erwies sich als eine dunkelbraune Schmiere scheinbar stark abgebauter Substanz, die für die weitere Untersuchung völlig ungeeignet war.

Bei der Ausführung der Fraktionierung wurde allgemein folgendermaßen verfahren: Zunächst wurde eine 10 % Chloroform-Lösung des sekundären Esters unter heftigem Turbinieren tropfenweise mit Methanol versetzt, bis durch das Ausfallen der schwerstlöslichen Anteile eine geringe Trübung eintrat. Nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank wurde von dem Ausgefallenen, dessen Menge 3—5 % betrug, abgetrennt, und das in Lösung gebliebene Cinnamat durch Eingießen in Methanol gefällt. Nach der nochmaligen Extraktion mit kaltem Methanol und Trocknen erfolgte die eigentliche Trennung, deren Gang in den folgenden Tabellen zusammengestellt ist, um einen leichteren Ueberblick zu ermöglichen. Zu den mit aufgesetztem Rückflußkühler erwärmten Lösungen wurden die angegebenen Mengen Fällungsmittel gefügt bis zur beginnenden Trübung, die durch geringe Temperatursteigerung wieder aufgehoben wurde. Das Abkühlen erfolgte nach Einstellen in ein mit Kieselgur gegen

Wärme isoliertes Gefäß, das nötigenfalls nach 12 Stunden noch in einen Eisschrank gebracht wurde.

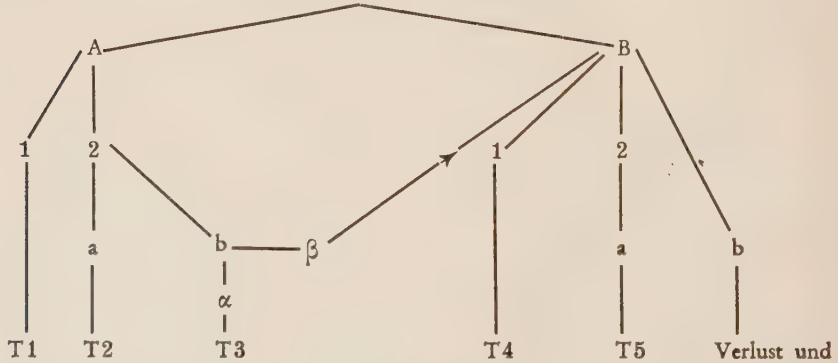
Für die Fraktionierung „T" wurde das sekundäre Cinnamat so wie es anfällt, also partiell verseift verwendet.

Die Trennung der „TR"-Produkte geschah nach Rückveresterung zur Tristufe. Diese erfolgte in der Apparatur, die bei der Darstellung der primären Ester benutzt wurde. 55 gr. des Abbauproduktes wurde im Gemisch mit 200 ccm Nitrobenzol, 75 ccm Pyridin und 150 gr. Zimtsäurechlorid 6 Stunden auf 90° erhitzt und durch Fällung mit Methanol abgeschieden. Nach der üblichen Reinigung wurden so 62 gr. des rückveresterten Cinnamates gewonnen.

Die Veresterung des durch den Glycerinabbau erhaltenen Dextrins erfolgte wie die der Stärke. Die Veresterungsgeschwindigkeit war allerdings wesentlich größer, sodaß bei 60° nach 3stündigem Erhitzen ein lösliches Cinnamat resultierte, 23 gr. Dextrin wurden mit 90 ccm (8 Mol) Pyridin 24 Stunden vorgequollen und darauf mit einer Lösung von 140 gr. (6 Mol) Zimtsäurechlorid, gelöst in 500 ccm Chloroform, verestert. Nach dem Ausfällen wurde in der üblichen Weise gereinigt durch Waschen mit Methanol und heißem Wasser und Extraktion mit kaltem Methanol. Erhalten wurden 76 gr. Dextrincinnamat „P", entsprechend einer Ausbeute von 330 %.

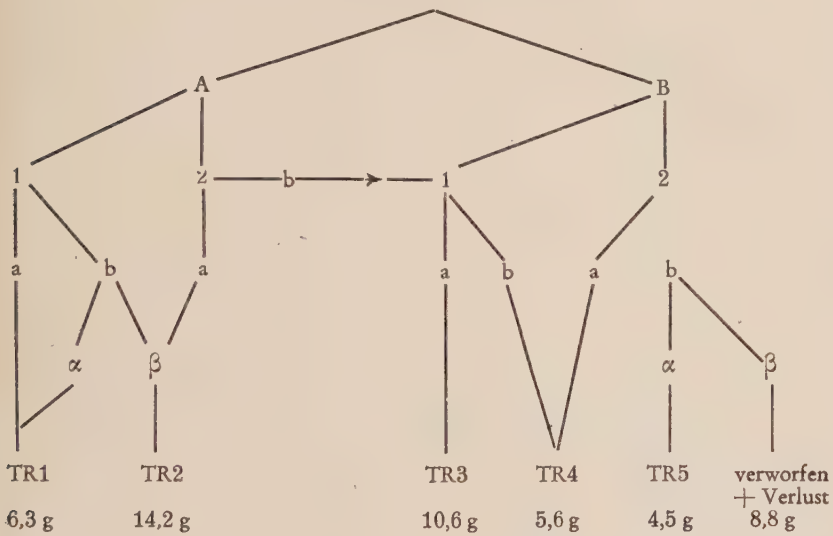
Unter den folgenden schematischen Darstellungen der Fraktionierungsgänge ist jeweils die Zusammensetzung des Lösungsmittels, bzw. der Zusatz von Fällungsmittel in ccm bei den einzelnen Fraktionierungs-Stufen angegeben.

Fraktionierung der T-Reihe. Ausgangsmaterial (20 g) gelöst in 100 ccm siedendem Aceton.



Fraktionierung der TR-Reihe.

Ausgangsmaterial (50 g)
Extraktion mit 500 Aceton bei 16°.

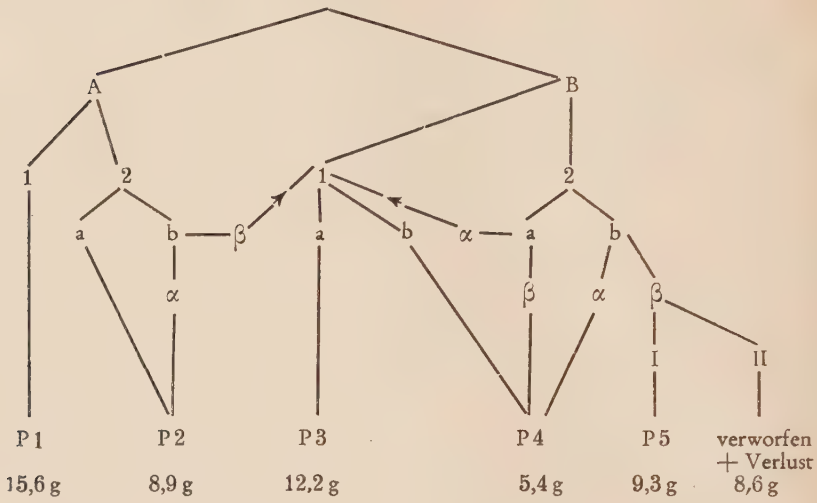


A : 200 Chloroform
+ 50 Methanol (16 °)
1 : 120 Chloroform
+ 30 Aceton (16 °)
b : + 17 Methanol (16 °)
2 : + 30 Aceton
+ 20 Methanol (16 °)
b : gefällt mit Methanol

B : 500 Aceton + 70 Methanol (0 °)
1 : + 25 Methanol (6 °)
2 : + 30 Methanol (0 °)
b : gefällt mit Methanol

Fraktionierung der P-Reihe.

Ausgangsmaterial (60 g)
Extraktion mit 550 Aceton bei 40°.



A : 100 Chloroform
+ 20 Aceton
+ 50 Methanol (18 °)
2 : + 20 Methanol (15 °)
b : + 10 Aceton
+ 30 Methanol (15 °)
β : gefällt mit Methanol

B : abgekühlt auf 5 °, ausgewaschen mit 3 × 20 Aceton 5 °
1 : 15 Aceton + 30 Methanol (18 °)
2 : + 20 Methanol (18 °)
a : 30 Aceton (5 °)
b : + 20 Methanol (18 °)
β : + 15 Methanol (18 °)
II : gefällt mit Methanol

Analysen.

Bestimmung der Zimtsäure:

0,5—0,7 gr. der über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrockneten Substanz wurden im Schliff-Erlenmeyer mit 25 ccm 0,5 n alkoholischer Natronlauge nach Woodbridge-Klein[31]) bei Zimmertemperatur verseift. Die alkoholische Natronlauge wurde hergestellt mit einem Wassergehalt von rd. 15 %. Dieser Wasserzusatz ist nötig, um das bei der Verseifung gebildete Natriumcinnamat in Lösung zu halten. Die primären Ester benötigen zur Zerlegung bei 40 ° eine Zeit von 24 Stunden, die sekundären bei Zimmertemperatur die gleiche. Da die nach Zusatz von 25 ccm 0,5 n Schwefelsäure und Rücktitration mit 0,5 n Natronlauge erhaltenen Zimtsäurewerte, besonders bei den sekundären Estern, stets zu hohe Werte ergaben, die

teilweise bis zu 3 % über dem theoretischen für Triester liegen, wurden sie in den folgenden Tabellen nicht mit berücksichtigt. Diese zu hohen Werte sind dadurch hervorgerufen, daß die regenerierte Stärke in alkalischer Lösung äußerst leicht zu sauren Produkten oxydiert wird.

Die Bestimmung der Zimtsäure geschah durch Wägung und nach der Bromid-Bromatmethode von Winkler[32]).

Nach dem Zurücktitrieren mit 0,5 n Natronlauge wurde mit 10 ccm 0,5 n Natronlauge alkalisch gemacht, damit bei dem jetzt folgenden Eindampfen auf dem Wasserbad keine Zimtsäure mit dem Wasserdampf vertrieben wird. Der erhaltene Rückstand wurde mit 90 ccm heißem Wasser in einen Kolben mit aufgeschliffenem Rückflußkühler gespült und nach dem Neutralisieren mit 10 ccm 10 % Schwefelsäure versetzt, sodaß eine etwa 1-n-Säurelösung entstand. Jetzt wurde 10 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Diese Hydrolyse war nötig, da sonst die regenerierte Stärke bei dem folgenden Ausschütteln der Zimtsäure mit Aether ausflockt und eine saubere Abtrennung der ätherischen Schicht verhindert. Nach dieser Behandlung wurde die Lösung in einen engen, hohen Zylinder mit Glasstopfen überführt, und die Zimtsäure sechsmal mit je 15 ccm Aether ausgeschüttelt. Die Aetherschicht wurde jeweils mit Hilfe einer passend gebogenen Kapillare direkt in einen 200 ccm fassenden Jenaer Schliff-Erlenmeyer abgehoben, der Aether durch Ueberleiten getrockneter Luft bei Zimmertemperatur vertrieben, und die Zimtsäure im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und gewogen.

Zur Bromierung wurden im gleichen Kolben nach Zusetzen von 50 ccm Wasser 50 ccm 0,2 n-Bromid-Bromatlösung und 20 ccm 10 % Salzsäure zugefügt. Die Bromierung vollzog sich im dunklen bei Zimmertemperatur innerhalb 24 Stunden. Nach Zufügen von 20 ccm 10 % Kaliumjodidlösung wurde das überschüssige Brom mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die gravimetrisch erhaltenen Zimtsäurewerte liegen durchweg um ein geringes höher als die wohl zuverlässigeren aus der Bromaufnahme gefundenen. In besonderem Maße zeigen sich Differenzen bei den sekundären Estern. Dies beruht wohl darauf, daß bei der Veresterung der Stärke, vielmehr noch bei der Behandlung der Ester mit Chloressigsäure, ätherlösliche Abbauprodukte gebildet werden. Wohl entstehen beim Erhitzen von Glucose mit Salzsäure ätherlösliche Säuren, doch spricht das Ergebnis einer Blindbestimmung nicht dafür, daß durch die Verseifung des Esters und nachträgliche Hydrolyse der Stärke größere Mengen eines Anteiles entstanden sind, der sich in Aether löst; für diese Bestimmung wurde eine „umgefällte" Stärke verwendet. Sie wurde unter häufigem Umschütteln 24 Stunden mit 0,5 n alkoholischer Natronlauge aufbewahrt und, wie oben geschildert, hydrolysiert.

Einwage: 274,8; 230,2 mg.;
gewogener Rückstand: 2,4; 1,6 mg.

Ein Bromverbrauch des Rückstands konnte nicht festgestellt werden.

Analysentabelle 1 a. **Zimtsäuregehalt der primären Ester:**

Nr.	Einwage mg	Säure berechn. mg	Sre. grav. mg	%	0,5n Bromat ccm	Sre. brom. mg	%
A 1	739,8	595,0	579,9	78,4	39,72	587,8	79,4
	678,2	545,5	535,2	78,9	36,20	535,8	78,9
A 2	713,2	573,7	557,6	78,2	37,28	551,8	77,4
	682,4	548,9	536,0	78,5	—	—	—
A 3	697,9	561,1	549,3	78,7	36,11	534,6	76,6
	661,2	531,8	512,2	77,5	34,26	506,9	76,7
A 4	754,4	606,7	586,0	77,7	39,55	585,3	77,6
	718,7	578,0	560,1	77,9	37,40	553,5	77,0
A 5	762,5	613,4	604,4	79,3	40,72	602,6	79,0
	744,6	598,7	589,8	79,2	39,80	588,9	79,1
N 2	647,5	520,8	508,2	78,6	34,18	505,9	78,1
	719,1	578,4	564,3	78,5	37,91	560,8	78,0
N 3	715,0	575,1	574,2	80,3	37,80	559,4	78,2
	729,5	586,8	578,2	79,4	38,82	574,5	78,8
N 4	699,0	562,3	551,8	78,9	37,20	549,5	78,7
	658,1	529,7	517,0	78,6	34,46	510,3	77,6
N 5	648,9	521,9	526,4	81,1	34,45	509,9	78,6
	646,3	519,8	512,5	79,6	—	—	—
	709,8	571,1	556,0	78,3	37,50	555,0	78,2
N 6	692,7	557,2	549,5	79,3	36,99	547,4	79,0
	687,8	553,2	548,4	79,7	36,58	541,5	78,7

Analysentabelle 1 b. **Zimtsäuregehalt der sekundären Ester:**

Nr.	Einwage mg	Säure berechn. mg	Säure grav. mg	%	0,5 n Bromatlg. ccm	Säure brom. mg	%
P 1	468,1	376,5	376,6	80,5	25,28	374,1	79,9
	543,9	437,5	432,1	79,4	29,11	430,8	79,2
P 3	669,7	538,7	497,8	74,3	33,45	495,1	73,9
	707,4	569,0	530,7	75,0	35,90	531,3	75,1
P 5	657,0	528,5	469,4	71,4	31,38	464,4	70,7
T un-	704,1	566,3	547,4	77,7	36,10	534,4	75,9
frakt.	682,7	549,1	519,0	76,0	34,73	514,1	75,3
T 1	712,8	573,3	565,9	79,4	37,47	554,6	77,8
	679,6	546,6	531,3	78,1	35,59	526,7	77,5
T 3	685,4	551,3	532,6	77,7	35,53	525,9	76,7
T 5	692,5	557,0	514,1	74,2	34,39	509,0	73,5
	721,2	580,1	538,6	74,7	36,11	534,4	74,1
TR un-	669,0	538,1	534,7	79,9	35,85	530,5	78,6
frakt.	678,9	546,1	535,2	78,8	36,38	538,4	79,3
TR 3	685,0	551,0	539,8	78,8	36,25	536,5	78,3
	652,3	524,7	508,5	78,0	34,69	513,4	78,7

Bestimmung der Phosphorsäure:

a) In den freien Kohlehydraten erfolgte die Veraschung der organischen Substanz nach Neumann. Je nach dem zu erwarten-

den Phosphorsäuregehalt wurden 2—5 gr. Substanz in einem 250 ccm fassenden Kjeldahl-Kolben mit 20 ccm eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen. Es erwies sich allerdings als günstiger, statt nach Neumann beide Säuren im gleichen Verhältnis zu mischen, die doppelte Menge Salpetersäure anzuwenden. Bis zum Eintritt einer heftigen Reaktion wurde im Baboblech über einem Sparflämmchen erwärmt, danach mit größerer Flamme. Nur in wenigen Fällen war es nötig, noch weitere Mengen Salpetersäure in den Kolben eintropfen zu lassen. Die Veraschung ist so innerhalb 2 Stunden beendigt.

b) Die Zimtsäureester wurden, um die Bildung der äußerst beständigen Nitrozimtsäure zu vermeiden, mit Schwefelsäure verascht, entsprechend dem Verfahren von Kjeldahl.

2—5 gr. Ester wurden im Kjeldahlkolben mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Zufügen von 2 gr. Kaliumsulfat erhitzt. Zum Schluß wurde durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure entfärbt. Die Veraschung benötigte rd. 4 Stunden.

Zur Phosphorsäurebestimmung wurde nach dem Abkühlen die im Veraschungskolben befindliche farblose Lösung mit Wasser auf 120 ccm verdünnt, dann so viel 50 % Ammoniumnitratlösung zugesetzt, daß die Flüssigkeit hiervon 15 % enthielt, auf ungefähr 70 ° erhitzt, und 20 ccm einer 15 % Ammonmolybdatlösung zugesetzt. Bis zum Ausfallen des gelben Niederschlages von Ammonphosphormolybdat wurde geschüttelt, dann noch 5 Min. lang auf 70 ° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde durch einen Filtertiegel filtriert und mit eiskaltem Wasser säurefrei gewaschen. Der Niederschlag wurde auf dem Filter durch Zusatz gemessener Mengen 0,1 n Natronlauge gelöst und in den Fällungskolben gespült. Nun wurde erhitzt, bis alles frei gemachte Ammoniak vertrieben war, mit 0,1 n Schwefelsäure gegen Phenolphtalein neutralisiert, noch 2 ccm 0,1 n Säure im Ueberschuß zugegeben, 5 Minuten zur Vertreibung von Kohlendioxyd gekocht, und mit 0,1 n Natronlauge zurücktitriert.

Analysentabelle 2.

Phosphorsäurebestimmung:

Nr.	Einwage in g	verbr. 0.1n NaOH	P_2O_5 mg	% ber. auf Kohlehydr.	% d. urspr. P_2O_5
Amylose	3,0271	—	—	—	—
Native	1,3362	8,38	2,13	0,159	100
Stärke, trocken	2,0651	13,13	3,33	0,161	100
Stärke, abgeb. m. Glycerin	4,1426	—	—	—	—
N 6	2,0874	3,00	0,76	0,125	75
	2,3538	3,02	0,77	0,109	68
N 4	2,3094	4,01	1,01	0,149	93
N 5	1,7856	2,84	0,72	0,136	85
TR 1	2,0962	1,90	0,48	0,078	49
TR 3	2,1360	1,43	0,36	0,058	36
TR 5	2,2843	1,38	0,35	0,051	32

Schmelzpunktbestimmungen: Die Cinnamate besitzen wie alle hochmolekularen Substanzen keine scharfen Schmelzpunkte, sondern liefern beim Erhitzen nach einer längeren Sinterungsperiode zunächst an den Wandungen des Rohrs Tröpfchen, die schließlich zu einer klaren Schmelze bei weiterer Steigerung der Temperatur zusammenfließen. In der folgenden Tabelle sind die Temperaturpunkte angegeben bei der 1. die Sinterung beginnt, 2. Tröpfchenbildung und 3. klare Schmelze eintreten.

Schmelzpunkte.

Nr.	Beginn des Sinterns	Tröpfchen	Klare Schmelze
N 4	184 °	211 °	—
N 6	168 °	187 °	203 °
A 5	170 °	185 °	198 °
T 1	145 °	158 °	170 °
T 3	138 °	148 °	161 °
T 5	132 °	142 °	154 °
TR 1	153 °	174 °	184 °
TR 3	147 °	163 °	172 °
TR 5	134 °	140 °	156 °
P 1	160 °	171 °	177 °
P 3	149 °	160 °	167 °
P 5	142 °	156 °	162 °

Optische Drehung.

$$\text{N 6} \quad [\alpha]_D^{22\,°} = \frac{-0{,}560 \cdot 100}{0{,}5 \cdot 0{,}630} = -177{,}8\,°$$

$$\text{A 5} \quad = \frac{-1{,}442 \cdot 100}{1 \cdot 0{,}804} = -179{,}6\,°$$

$$\text{T 1} \quad = \frac{-0{,}882 \cdot 100}{1 \cdot 0{,}571} = -151{,}0\,°$$

$$\text{T 3} \quad = \frac{-0{,}608 \cdot 100}{0{,}5 \cdot 1{,}218} = -99{,}9\,°$$

$$\text{T 5} \quad = \frac{-0{,}665 \cdot 100}{0{,}5 \cdot 1{,}493} = -89{,}9\,°$$

$$\text{TR 1} \quad = \frac{-1{,}945 \cdot 100}{1 \cdot 1{,}253} = -155{,}2\,°$$

$$\text{TR 3} \quad = \frac{-1{,}679 \cdot 100}{1 \cdot 1{,}132} = -148{,}3\,°$$

$$\text{TR 5} \quad = \frac{-0{,}937 \cdot 100}{1 \cdot 0{,}671} = -139{,}7\,°$$

$$\text{P 1} \quad = \frac{-1{,}775 \cdot 100}{1 \cdot 1{,}310} = -131{,}5\,°$$

$$\text{P 3} \quad = \frac{-1{,}576 \cdot 100}{1 \cdot 1{,}302} = -121{,}1\,°$$

$$\text{P 5} \quad = \frac{-0{,}485 \cdot 100}{0{,}5 \cdot 0{,}985} = -98{,}5\,°$$

Bestimmung des optischen Drehwerts: Sämtliche Drehwertsbestimmungen sind in Chloroform ausgeführt, das für alle dargestellten Ester sich als ausgezeichnetes Lösungsmittel erwies. Vor der Messung wurden die Lösungen filtriert, und zur Gehaltsbestimmung eine abgemessene Menge eingeengt und nach Fällung mit wenig Alkohol zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde im Vakuum bei 65° getrocknet. Auch die Drehwerte sind in der obigen Tabelle zusammengefaßt.

Kristallisationsversuche: 40 gr. eines sorgfältig gereinigten Dextrincinnamats, das erhalten war durch 2½-stündige Einwirkung von Trichloressigsäure auf einen Stärkeester bei 90°, wurden viermal aus je 400 ccm Aceton umgefällt, nachdem vorher die in heißem Aceton unlöslichen Anteile durch Filtration entfernt waren. Die acetonischen Lösungen wurden verworfen, der getrocknete Rückstand wurde mit einem Gemisch von 2 Teilen Aceton und 1 Teil Methanol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen auf 20° wurde die Lösung durch Dekantieren vom ausgefallenen Teil getrennt. Diese Behandlung wurde mehrfach wiederholt. Die vereinigten Auszüge wurden zur Trockne gebracht und darauf, nach erschöpfender Extraktion mit kaltem Aceton, mit einem Gemisch aus Aceton und Methanol ausgezogen und umgefällt in der Weise, daß durch steigenden Zusatz von Methanol bei jeder späteren Fällung die Lösefähigkeit des Gemisches für den Ester stärker eingeschränkt wurde. Auf diese Weise wurde zum Schluß ein Gemisch verwendet, das aus gleichen Teilen der Komponenten bestand. Gewonnen wurde hierbei stets der Anteil, der in dem siedenden Gemisch löslich und beim Erkalten ausgefallen war; seine Menge betrug 2,3 gr. Proben des so gereinigten Esters wurden in verschiedenen geeigneten Lösungsmitteln in der Wärme gelöst. Die Lösungen wurden sehr langsam abgekühlt durch Einstellen in ein angewärmtes Dewar-Gefäß, das je 24 Stunden zuerst bei Zimmertemperatur, dann im Eisschrank und schließlich bei —8° im Freien aufbewahrt wurde.

Zur Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop, die im Winter im Freien erfolgte, wurde eine einfache Vorrichtung getroffen, die sich gut bewährte. Als Objektträger diente eine dünne Glasplatte, auf welche ein 3 cm hohes und 3 cm weites Stück Glasrohr aufgekittet war. In dieses Rohr wurde das Objektiv eingeführt, danach wurde der Zwischenraum durch einen passend geschnittenen, mit Lösungsmittel getränkten Astbestdeckel verschlossen. Weiter war auf der Glasplatte noch ein 3 cm hoher Messingring von 8 cm ⌀ aufgekittet. Der Raum zwischen Ring und Glasrohr wurde mit Eis oder Kältemischung ausgefüllt, um so das Präparat für längere Zeit auf der gewünschten Temperatur zu halten.

Diffusionsversuche.

Die Diffusionsversuche wurden in den von Oeholm angegebenen Vierschichtenapparaten ausgeführt. Diese bestehen aus dem eigentlichen Diffusionszylinder von rd. 5 cm Weite und 12 cm Höhe, an dessen Boden ein durch Hahn verschließbares Kapillarrohr angeschmolzen ist, sowie der oben in den Zylinder eingeschmolzenen Pipette. Die Pipette faßt zwischen zwei Marken 20 ccm und setzt sich fort in eine ebenfalls mit Hahn versehene Kapillare, die bis dicht über den Boden des Diffusionsgefäßes geführt ist.

Die Höhe einer Schicht von 20 ccm im Diffusionszylinder wurde durch Ausmessung der Apparate mit Quecksilber ermittelt. Hierzu wurde nach dem Abzapfen einer gemessenen Menge Quecksilber aus dem Apparat das Absinken seiner Oberfläche mit dem Tiefenmikrometer verfolgt. Da diese Bestimmung in verschiedenen Höhen wiederholt wurde, war gleichzeitig eine Gewähr für die gleichmäßige Kalibrierung der Zylinder zu gewinnen. Während des Versuchs tauchen die Pipetten-Kapillaren in die Flüssigkeit ein und verdrängen so eine ihrem Volumen entsprechende Flüssigkeitsmenge. Es tritt also eine Querschnittsverringerung und damit eine Vergrößerung der Schichthöhe ein. Die hierfür anzubringende Korrektur Δh ergibt sich aus dem Radius des Kapillarrohrs r, der gemessenen mittleren Höhe h und dem Volumen der Schicht V:

$$\Delta h = \frac{r^2 \cdot h^2}{v}$$

Wegen der Empfindlichkeit der Versuche gegen Erschütterungen und Temperaturveränderungen ist der Auswahl des Versuchsraumes besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Die Experimente wurden in einer ausgemauerten Erweiterung eines nicht mehr benutzten Stollens ausgeführt. Dieser liegt ungefähr 30 m von der Erdoberfläche entfernt und ist wegen seiner Abgelegenheit praktisch erschütterungsfrei. Der Zugang wurde durch Doppeltüren verschlossen. Die Raumtemperatur lag bei 7,7 ° und stieg während der Versuchsdauer um weniger als 0,1 °. Wegen des großen Rauminhalts des Kellers (mehr als 200 cbm) war auch eine Erwärmung beim Arbeiten an den Apparaten nicht zu befürchten.

Die Apparate waren mit Hilfe von Klammern an U-förmigen in die Wand eingelassenen Rundeisen befestigt, und zwar derart, daß die Zylinder durch eine Klemme unterhalb des oberen Schliffs, und weiter durch eine zweite an der Ausflußkapillare gehalten wurden.

Zur Ausführung der Versuche wurden die Apparate zunächst durch das untere Rohr bis dicht, etwa ½ mm, unter die Mündung der Pipettenkapillare mit Quecksilber gefüllt, um eine ebene Grundfläche zu schaffen. Nach Abnehmen des Pipettenaufsatzes wurden

dann 60 ccm Lösungsmittel in den Zylinder gefüllt und die mit der Lösung beschickte Pipette wieder an ihren Ort gebracht. Durch vorsichtiges Oeffnen des oberen Hahns wurde nun das Lösungsmittel mit der Lösung so langsam unterschichtet, daß hierfür etwa 20 Minuten benötigt wurden. Die verdrängte Luft entweicht hierbei durch einen Rohransatz, der während der Versuchsdauer durch ein mit Lösungsmittel beschicktes Röhrchen verschlossen wurde, um das Eindringen von Feuchtigkeit und die Verdunstung des Lösungsmittels zu verhindern.

Das Abzapfen in 4 auf 20 ccm geeichte Fläschchen erfolgte nach passend gewählter Zeit durch Oeffnen des unteren Hahns. Die Ausflußgeschwindigkeit wurde hierbei so reguliert, daß zur Füllung eines Gefäßes etwa 20 Minuten benötigt wurden.

Das Lösungsmittel muß, um ein Unterschichten mit der Lösung zu ermöglichen, eine geringere Dichte als die gelöste Substanz besitzen, und soll einen derartigen Siedepunkt haben, daß beim Füllen und Leeren der Apparate eine Verdampfung nicht eintritt, andererseits aber eine Gehaltsbestimmung der einzelnen Schichten durch Eindampfen ohne Schädigung der gelösten Substanz möglich ist. Als brauchbar erwies sich Chlorbenzol.

Zur Bestimmung des Trockengehalts wurden je 15 ccm Lösung in kleine Wägegläser pipettiert. Das Lösungsmittel wurde in einem auf 50° geheizten Exsikkator bei schwachem Vakuum verdampft und durch ständig zuströmende getrocknete Luft fortgeführt. Es erwies sich als zweckmäßig, zum Schluß, wenn die Lösung konzentriert war, das Cinnamat durch Zusatz von Nichtlösungsmittel wie Aethanol oder Schwerbenzin zu fällen, um eine Filmbildung zu vermeiden. Der so erhaltene feinkörnige Rückstand läßt sich leicht bei 64° und 14 mm Druck bis zum konstanten Gewicht trocknen. In den folgenden Tabellen ist der auf 20 ccm umgerechnete Gehalt der einzelnen Schichten in der ersten Spalte angegeben.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgte unter Zuhilfenahme der von Stefan und Kawalki ermittelten Tabellen für Vierschichten-Apparate nach der Formel:

$$D = \frac{h^2}{4} \cdot \frac{1}{x \cdot z}$$

in der bedeuten:

h die Höhe einer Schicht von 20 ccm,
x ein den Tabellen von Stefan-Kawalki entnommenes Argument,
z die Versuchszeit in Tagen,
D den Diffusionskoeffizienten bei 7,7°.

Zur Kontrolle wurden die Ausgangslösungen der einzelnen Versuche unter den gleichen Bedingungen eingedunstet. Ihr Trockengehalt entspricht dem der Summe der zugehörigen vier Schichten.

Diffussionskoeffizienten.

Schicht	Substanz mg	%	x	D
A 5, 0,8 %; App. 25; z = 13,10 Tage.				
a	114,51	68,56	0,7986	0,0290
b	39,09	23,42	1,2868	0,0180
c	7,13	4,25	0,7437	0,0311
d	6,27	3,77	0,2839	0,0814
A 5, ½ %; App. 17; z = 12,84 Tage.				
a	75,32	68,98	0,8212	0,0306
b	26,25	24,04	0,2003	0,0209
c	4,00	3,66	0,8104	0,0310
d	3,62	3,32	0,3013	0,0834
TR 1, 1 %; App. 50; z = 13,83 Tage.				
a	124,81	59,11	0,4512	0,0491
b	62,04	29,35	0,6276	0,0353
c	14,30	6,77	0,5392	0,0411
d	10,17	4,77	0,2532	0,0875
TR 1, ½ %; App. 17; z = 13,02 Tage.				
a	66,74	59,45	0,4587	0,0540
b	31,98	28,43	0,7113	0,0348
c	7,63	6,77	0,5392	0,0459
d	6,07	5,35	0,2378	0,1042
TR 3, 1 %; App. 16; z = 13,11 Tage.				
a	111,99	56,34	0,3854	0,0642
b	56,67	28,49	0,7056	0,0351
c	13,60	9,35	0,4096	0,0604
d	11,61	5,84	0,2263	0,1093
TR 3, ½ %; App. 17; z = 12,86 Tage.				
a	55,25	54,97	0,3565	0,0704
b	29,24	29,10	0,6492	0,0386
c	10,17	10,13	0,3798	0,0661
d	5,84	5,81	0,2269	0,1106
TR 5, 1 %; App. 34; z = 12,90 Tage.				
a	95,43	46,24	0,2196	0,0967
b	60,95	29,53	0,6106	0,0348
c	31,73	15,37	0,2226	0,0954
d	18,28	8,86	0,1753	0,1211
TR 5, ½ %; App. 55; z = 13,12 Tage.				
a	48,20	47,31	0,2325	0,0995
b	31,83	30,80	0,4942	0,0468
c	13,99	13,52	0,2699	0,0857
d	8,65	8,37	0,1822	0,1270
P 1, 1 %; App. 36; z = 13,11 Tage.				
a	121,21	55,25	0,3619	0,0619
b	68,61	31,04	0,4717	0,0475
c	21,23	9,59	0,4003	0,0560
d	9,12	4,12	0,2704	0,0828

Schicht	Substanz mg	%	x	D
P 1, ½ %; App. 57; z = 12,89 Tage.				
a	57,42	57,10	0,4018	0,0633
b	29,75	29,58	0,6062	0,0419
c	9,81	9,75	0,3941	0,0645
d	35,59	3,57	0,2916	0,0872
P 3, 1 %; App. 34; z = 13,10 Tage.				
a	122,97	52,25	0,3068	0,0681
b	73,01	31,04	0,4717	0,0443
c	26,90	11,44	0,3338	0,0626
d	12,41	5,27	0,2399	0,0871
P 3, ½ %; App. 34; z = 12,90 Tage.				
a	53,99	51,67	0,2974	0,0714
b	32,00	30,61	0,5119	0,0415
c	12,66	12,11	0,3112	0,0682
d	5,85	5,60	0,2312	0,0918
P 5, 1 %; App. 48; z = 12,85 Tage.				
a	99,95	49,66	0,2655	0,0830
b	61,79	30,70	0,5169	0,0427
c	26,83	13,33	0,2754	0,0801
d	12,68	6,30	0,2176	0,1013
b-Acetobromglukose, 2 %; z = 4,406 Tage.				
	1,020 *)	39,63	0,1483	0,4571
	0,797	30,96	0,1600	0,4237
	0,449	17,44	0,1755	0,3862
	0,308	11,97	0,1453	0,4665
*) Optische Drehung.				
b-Acetobromglukose, 1 %, App. 29; z = 3,780 Tage.				
	0,526 **)	41,81	0,1697	0,4305
	0,393	31,21	0,1708	0,4277
	0,216	17,14	0,1820	0,4014
	0,124	9,83	0,1618	0,4515
**) Optische Drehung.				
p-Dibrombenzol 2 %; App. 48; z = 3,941 Tage.				
	3,17 ***)	36,12	0,1185	0,6069
	2,63	29,97	0,1304	0,5515
	1,80	20,51	0,1161	0,6194
	1,18	13,40	0,1246	0,5772
***) n. 10^3, n = Brechungsindex.				

Werte für die Höhen der Diffussionsapparate.

Apparat	$\frac{h^2}{4}$	Apparat	$\frac{h^2}{4}$
16	0,3243	36	0,2937
17	0,3226	43	0,2987
25	0,3028	48	0,2833
29	0,2761	50	0,3065
34	0,2738	55	0,3035

Die Regenerierung des Kohlehydrats der sekundären Ester und seine Untersuchung.

Zur Gewinnung der Regenerate wurden jeweils etwa 4 gr. des zu verseifenden Cinnamats mit 50 ccm 1 normaler alkoholischer Kalilauge in einem Erlenmeyer mit Schliffstopfen übergossen. Aus dem Kolben wurde durch Ueberleiten von Stickstoff die Luft möglichst verdrängt. Die Verseifung vollzog sich bei Zimmertemperatur außer beim primären Ester N 6, bei dem Erwärmung auf 42° nötig war. Durch häufige Entnahme einer Probe, die auf ihre Löslichkeit in Wasser untersucht wurde, gelang es den Endpunkt der Verseifung ungefähr festzustellen. Zur Beendigung der Reaktion wurde die alkoholische Lösung abgegossen und, nach dem Aufnehmen des Rückstands mit 30 ccm Wasser, durch 5 % Essigsäure neutralisiert. Bei einer bestehenden Trübung konnte durch kurzes Erwärmen im Wasserbad leicht gelöst werden. Nach dem Filtrieren wurde mit Alkohol gefällt und nach fünfmaligem Unfällen durch absoluten Alkohol und Aether entwässert.

Die Untersuchung der regenerierten Polysaccharide erstreckte sich auf ihre Fällbarkeit aus wässriger Lösung bei Zusatz von Aethanol, Jodfarbe, optische Drehung und Reduktionsvermögen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Herstellung der für diese Bestimmungen benötigten Lösungen geschah aus den schwach ätherfeuchten Regeneraten wie bei Amylose (s. S. 35) angegeben.

Die Fällbarkeit des Polysaccharids aus 1 % wässrigen Lösungen wurde in grober Weise so geprüft, daß zu 3 ccm Lösung unter kräftigem Schütteln tropfenweise Aethylalkohol bis zum Auftreten einer deutlichen Trübung gefügt wurde. Die Zahlen in der Tabelle geben die hierfür benötigte Menge in ccm an.

Die Jodfarbe wurde festgestellt, indem in eine 1 % Lösung mit Hilfe eines Kapillarrohrs 0,1 normale Jodkaliumlösung eingetropft wurde. In der oberen Spalte der Tabelle ist, einem Vorschlag von Samec folgend, die Färbung der Lösung mit wenig Jod, in der zweiten die durch überschüssiges Jod hervorgerufene dargestellt.

Die Feststellung des Reduktionsvermögens erfolgte nach der Methode von Schwalbe-Bertrand [79]), die unter Verwendung von Fehlingscher Lösung arbeiten. Hierbei wird durch das gebildete Cuprooxyd eine saure Ferrisulfatlösung reduziert und diese darauf mit 0,1 normaler Permanganatlösung titriert. Das Reduktionsvermögen wurde durch die Kupferzahl und in Prozent des Reduktionsvermögens der Maltose ausgedrückt.

---

[79]) Schwalbe-Sieber, Handbuch der Papierfabrikation.

Regenerierte Kohlehydrate.

Nr.	Fällbarkeit	Jodfarbe
N 4	nicht völlig löslich	(des löslichen Anteils $\frac{\text{blau}}{\text{blau}}$)
N 6	0,8 ccm	blau blau
A 5	0,9 ccm	blau blaugrün
TR 1	1,2 ccm	blauviolett blauviolett
TR 3	1,5 ccm	blauviolett rotviolett
TR 5	2,5 ccm	weinrot braun

Reduktionsvermögen.

Nr.	Einwage g	verbr. 0,1 — n Permang.-Lsg. ccm	Kupferzahl	Redukt. verm. in % d. Maltose
N 4	Reduktionsverm. gering, nicht quantitativ bestimmt			
N 6	0,2503	1,01	2,5	0,7
A 6	—	—	—	—
TR 1	1,0440	6,40	3,9	1,1
TR 3	0,7813	7,92	5,0	1,4
TR 5	0,5682	18,11	20,7	6,9

Optische Drehung.

Nr.

N 6 $[\alpha]_D^{21^\circ} = \frac{1{,}00 \cdot 100}{0{,}5 \cdot 1{,}0465} = +191{,}1^\circ$

A 5 $= \frac{1{,}82 \cdot 100}{1 \cdot 0{,}9635} = +189{,}1^\circ$

TR 1 $= \frac{1{,}94 \cdot 100}{1 \cdot 1{,}0435} = +185{,}9^\circ$

TR 3 $= \frac{1{,}91 \cdot 100}{1 \cdot 1{,}0811} = +176{,}4^\circ$

TR 5 $= \frac{1{,}56 \cdot 100}{1 \cdot 0{,}9783} = +159{,}5^\circ$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Durch Einwirkung von Zimtsäurechlorid und Pyridin auf Amylose oder Stärke in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels wurden 2,5—3-Cinnamate gewonnen, die sich durch schwere Verseifbarkeit auszeichneten.

2. Die bei einer Reaktionstemperatur von 45° gewonnenen Ester aus Amylose, wie auch die bei 120° aus Stärke erhaltenen zeigen hinsichtlich der Löslichkeit das charakteristische Verhalten der Stärkeester. Zwischen beiden Produkten bestehen keine wesentlichen Unterschiede im Veresterungsgrad.

3. Das bei einer Reaktionstemperatur von 42° dargestellte Stärkecinnamat ist nur quellbar. Es besitzt gegenüber dem bei höherer Temperatur erhaltenen nur geringe Unterschiede im Veresterungsgrad und Phosphorsäuregehalt. Daher kann sein abweichendes Verhalten nicht auf diese Faktoren zurückgeführt werden.

4. Der leicht zu gewinnende Dibromhydrozimtsäureester ist leichter zu verseifen als die Cinnamate. Deren schwierige Verseifbarkeit ist demnach durch das Vorhandensein der Doppelbindung im Säurerest maßgeblich bedingt.

5. Primäre Amylose- und Stärkecinnamate, sowie die Bromadditionsprodukte bilden in stickstoffhaltigen cyklischen Lösungsmitteln thixotrope Gele. Die Gelbildung scheint mit dem Vorhandensein der Doppelbindung demnach nicht in Zusammenhang zu stehen.

6. Die primären Ester konnten durch Einwirkung von Chloressigsäuren zu sekundären Produkten abgebaut werden. Diese sind uneinheitlich, je nach dem Abbaugrad zeigen sie wechselnden Zimtsäuregehalt. Durch thermische Fällung konnten sie fraktioniert werden.

7. Eine dieser Fraktionen zeigte nach weitgehender Reinigung bei Umfällen aus acetonischer Lösung Anzeichen von Doppelbrechung.

8. Eine Trennung in Amylose- und Amylopektincinnamat durch Fraktionierung war nicht möglich.

9. Mit steigenden Abbaugrad sinken Zimtsäure- und Phosphorsäure-Gehalt der Ester, optisches Drehungsvermögen und Schmelzpunkt; die Löslichkeit steigt. Und zwar werden Löslichkeit und Drehwert durch den Veresterungsgrad stärker beeinflußt als durch

die Teilchengröße. Auch nach Rückveresterung des sekundären Produkts zum Tricinnamat erreichte sein Drehungsvermögen nicht den Wert, den der primäre Ester besaß.

10. Durch Veresterung eines phosphatfreien Dextrins bei 60° gelang es, ein den sekundären Stärkeestern im ganzen Verhalten sich eng anschließendes Produkt zu gewinnen. Es ist daher zu schließen, daß deren kolloidchemisches Verhalten durch den Phosphorsäuregehalt kaum wesentlich beeinflußt wird.

11. Die Teilchengrößen liegen, wie sich übereinstimmend aus osmometrischen und Diffusions-Messungen ergibt, für die am weitesten abgebauten Fraktionen bei 10000 und erreichen für die höheren den siebenfachen Wert.

Die sich daraus für die freien Kohlehydrate ergebenden Teilchengrößen liegen etwa zwischen 3000 und 20000. Die beim bekannten Glycerin-Abbau der Stärke erhältlichen Teilchengrößen entsprechen keinesfalls niedermolekularen Produkten.

Die gute Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Teilchengrößen bei einer nahezu normal diffundierenden, stark abgebauten Fraktion könnte als Bestätigung der von K. H. Meyer und H. Mark vertretenen Anschauung über den Bau des Stärkemoleküls aufgefaßt werden.

12. Die Eigenschaften der aus den Estern regenerierten Polysaccharide gleichen weitgehend denen bekannter Dextrine. Mit steigendem Abbaugrad sinken die Fällbarkeit aus wässriger Lösung und die optische Drehung, das Reduktionsvermögen steigt, gleichzeitig verschiebt sich die Jodfarbe über violett, rot nach braun. Das Regenerat des bei 42° erhaltenen Esters ähnelte noch stark nativer Stärke, ein Beweis für die schonenden Veresterungsbedingungen.